# Über das elektrische Leitvermögen fester kristallisierter Schwermetallverbindungen.

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt von

**Sophie Eggert**
aus Deesdorf.

Halle (Saale).
Druck von Heinrich John.
1918.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Oktober 1917.

Referent: Professor Dr. Tubandt.

Meiner Mutter.

# Einleitung.

Seit Faradays grundlegenden Untersuchungen über das elektrische Leitvermögen fester Metallverbindungen (Salze, Oxyde, Sulfide usw.) haben sich zahlreiche Forscher mit der Lösung der auf diesem Gebiete gegebenen Aufgaben beschäftigt. Trotz vieler darüber vorliegender Angaben qualitativer und quantitativer Art hat dabei eine der Grundfragen, die nach dem Charakter des Leitvermögens, nur in verhältnismäßig wenigen Fällen eine endgültige Entscheidung erfahren. Ältere Untersuchungen hatten zu der lange Zeit wohl ziemlich allgemein herrschenden Auffassung geführt, daß das Leitvermögen dieser Verbindungen im allgemeinen auf Ionenleitung beruhe, Elektronenleitung dagegen nur in Einzelfällen anzutreffen sei. Demgegenüber hat sich in neuerer Zeit durch die Arbeiten von Streintz, Horton, Weigel, Bädeker, Dölter und besonders von Königsberger die Ansicht befestigt, daß unter den festen Verbindungen sich in größerem Umfange metallische Leiter vorfinden, daß nicht nur die Oxyde, Sulfide usw. dazu zu zählen sind, sondern auch unter den festen Salzen solche auftreten.

Elektrolytische Leitung ist charakterisiert durch den Transport von Materie, Abscheidung von Zersetzungsprodukten und Auftreten von Polarisation; metallische Leitung erfolgt ohne jede materielle Veränderung des Leiters. Neben diesem Grundunterschiede können besonders der Verlauf der Temperatur-Leitfähigkeitskurve und das optische Verhalten, selektive oder kontinuierliche Absorption und Emission von Licht, als Unterscheidungsmerkmale dienen, ohne daß ihnen jedoch wie jenem in jedem Falle eine sicher entscheidende Bedeutung beigemessen werden kann.

Nun begegnet aber selbst die Anwendung jenes einzig sicheren Kriteriums elektrolytischer Leitung, der chemischen Zer-

setzung, oft nicht leicht zu überwindenden Schwierigkeiten: einerseits können fremde Beimengungen, und zwar schon spurenweise, in einem festen Leiter elektrolytische Erscheinungen hervorrufen, die der reinen Substanz nicht zukommen, andererseits können sich in festen Elektrolyten störende Einflüsse geltend machen, die die Erkennung chemischer Zersetzung, und sei es auch nur durch das Auftreten von Polarisation, verhindern. Dieses pseudometallische oder konvektive Leitvermögen, dem wir auch bei Lösungen und Schmelzflüssen begegnen, hat bei der Untersuchung fester Elektrolyte nicht immer ausreichende Berücksichtigung gefunden, und mancher Trugschluß dürfte auf diese Versäumnis zurückzuführen sein. Es darf hierbei als sicher gelten, daß Reststrom in solchen Dimensionen, wie wir ihn unter Umständen in Schmelzflüssen beobachten, kaum oder jedenfalls nur in selteneren Fällen auftreten wird, wenn auch besondere Umstände, poröse Struktur oder feine Risse ihn zuweilen stark begünstigen können, und zwar besonders dann, wenn das Anodenprodukt in gasförmigem Zustande abgeschieden wird, was bei der meist anzuwendenden hohen Temperatur häufig der Fall sein wird. Dagegen wird man bei der Elektrolyse fester Schwermetallverbindungen stets mit der eigentümlichen Form zu rechnen haben, in welcher das Metall in der Regel zur Abscheidung gelangt. Indem dieses in feinen Fäden von der Kathode durch den festen Elektrolyten hindurchwächst und schließlich, oft schon nach Durchgang ganz minimaler Strommengen, die Anode erreicht, entsteht eine Metallbrücke zwischen den Elektroden, die die weitere Zersetzung hindert und den Elektrolyten nun ganz als metallischen Leiter erscheinen läßt. Dabei kann die bis zum Eintritt des metallischen Kurzschlusses abgeschiedene Substanzmenge so gering sein, daß sie nicht unmittelbar zu erkennen ist. Auch wird dann natürlich keine Polarisation auftreten können. Merkwürdigerweise ist diesem Umstande, obwohl von verschiedenen Beobachtern darauf hingewiesen worden ist, bei der Prüfung des Leitvermögens fester Verbindungen eine auffallend geringe Beachtung entgegengebracht worden.

Diese Abscheidungsform des Metalls ist zugleich einer der Hauptgründe, weshalb die Voraussetzung elektrolytischer Leitung, die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes, bisher nur an

wenigen Beispielen von festen Elektrolyten nachgeprüft werden konnte. Da das bei der Elektrolyse sich abscheidende Metall nur sehr lose an der Kathode haftet und beim Aufschmelzen des festen Elektrolyten in viele kleine Teile zerfällt, ist eine quantitative Bestimmung meist nicht durchführbar, ganz abgesehen davon, daß seine infolge der raschen Bildung einer Metallbrücke meist sehr geringe Menge eine solche schon von vornherein fast aussichtslos erscheinen lassen würde.

Die quantitative Elektrolyse eines festen Stoffes wurde zuerst von Warburg[1]) am Glas ausgeführt. Bei Anwendung einer Anode aus Natriumamalgam und einer Quecksilberkathode wanderte eine dem Faradayschen Gesetze entsprechende Natriummenge durch das Glas hindurch, ohne dieses zu verändern. Warburg nimmt an, daß nur das Natriumion im Glase beweglich sei. Ein analoges Verhalten wurde dann beim Bergkristall in der Richtung seiner kristallographischen Hauptachse von Warburg und Tegetmeier[2]) beobachtet. Später wurde der Nachweis der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes auch bei der Elektrolyse des Porzellans von Haber, A. Rieff und P. Vogt[3]) erbracht. Als Elektrodenmaterial diente hierbei geschmolzenes Zinn. Die quantitative Bestimmung der von dem kathodischen Zinn aufgenommenen Zersetzungsprodukte ergab eine im Hinblick auf die Schwierigkeiten der Analyse hinreichend genaue Übereinstimmung mit dem Faradayschen Gesetz.

Während es sich bei den erwähnten Untersuchungen um Gemenge handelt, führten Haber und Tolloczko[4]) zum erstenmal die quantitative Elektrolyse eines einheitlichen festen Salzes aus. Sie elektrolysierten reines Bariumchlorid 400° unter dem Schmelzpunkt zwischen einer Graphitkathode und einem Nickeltiegel als Anode. Die an der Kathode durch Reaktion des abgeschiedenen Bariums mit dem Bariumchlorid entstehende Bariumchlorürmenge betrug 94,8 % der theoretischen Ausbeute. Bei Zusatz von Bariumkarbonat setzte sich das an der Kathode

[1]) Wied. Ann. **21**, 622 (1884).

[2]) Wied. Ann. **32**, 447 (1887); **35**, 455 (1888); **41**, 18 (1890).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 154 (1908); Ann. d. Phys. [IV] **26**, 946 (1908).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **41**, 407 (1904).

primär abgeschiedene Barium mit dem Bariumkarbonat um, wobei Kohlenstoff in einer dem Faradayschen Gesetze nahe entsprechenden Menge ausgeschieden wurde. Die rein elektrolytische Natur des Leitvermögens fester Schwermetallverbindungen konnte zum erstenmal von Bruni und Scarpa[1]) am regulären Jodsilber, sowie von Tubandt und Lorenz[2]) am regulären Jodsilber, an Chlor- und Bromsilber und an Mischkristallen von Jod- und Bromsilber durch den Nachweis der strengen Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes experimentell sichergestellt werden. Die Untersuchungen der letztgenannten Autoren sind zugleich insofern von besonderem Interesse, als hier zum erstenmal nachgewiesen wurde, daß auch feste kristallisierte Stoffe einen sehr hohen Dissoziationsgrad besitzen können, ja, daß es sogar möglich ist, daß ein kristallisierter Stoff beträchtlich stärker dissoziiert ist als sein Schmelzfluß. Tubandt und Lorenz benutzten als Kathode einen Platintiegel, in den das Jodsilber eingeschmolzen wurde, als Anode einen Feinsilberstab. Bei einem Elektrodenabstande von weniger als 1 cm wurden durch Ströme von 0,07—0,08 Amp. Silbermengen bis 0,78 g bewegt, ohne daß das abgeschiedene Metall die Anode erreichte. Nach dem Aufschmelzen wurde das dem Silberstab anhaftende Jodsilber mit Natriumthiosulfat gelöst, der Stab im Wasserstoffstrom geglüht und gewogen. Bei der Elektrolyse von Chlor- und Bromsilber mußte die Versuchsanordnung geändert werden. Da hier sehr bald eine Metallbrücke zwischen den Elektroden gebildet wird, wurden als Elektrolysiergefäße U-Rohre aus Porzellan verwendet, bei denen der Abstand zwischen der Platinkathode und der Silberanode ungefähr 15 cm betrug. Trotzdem wuchsen auch bei dieser Anordnung gewöhnlich schon nach kurzer Zeit Silberfäden durch den Elektrolyten bis zur Anode hindurch; nur bei höherer, dem Schmelzpunkt nahe liegender Temperatur konnten einige Versuche ohne Störung ausgeführt werden. Die Beobachtung, daß beim regulären Jodsilber selbst bei geringem Elektrodenabstand verhältnismäßig große Mengen von Silber abgeschieden werden konnten, ohne daß metallischer

[1]) Rend. della R. Accad. dei Lincei **22**, 438 (1913); Chem. Zentralblatt **1913**, 2 a, 24.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 534 (1914).

Kurzschluß eintrat, das Metall also zum Unterschied von andern festen Elektrolyten in verhältnismäßig kompakter Form zur Abscheidung gelangte, hat sich in der Folge von außerordentlicher praktischer Bedeutung erwiesen. Sie hat ermöglicht, eine Anzahl von Verbindungen in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen, an deren Durchführung sonst kaum hätte gedacht werden können.

Auf Anregung des Herrn Professor Tubandt habe ich es unternommen, einige feste kristallisierte Schwermetallverbindungen auf den Charakter ihres Leitvermögens zu untersuchen und diesen durch einwandfreie Prüfung der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes sicherzustellen.

## Nachweis der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse fester Silbersalze.

### Silberhaloide.

*Jodsilber.*

Das Jodsilber ist enantiotrop-trimorph. Es erstarrt aus dem Schmelzfluß bei 552° regulär und wandelt sich bei 144,6° in die hexagonale Modifikation um. Bei Anwendung hoher Drucke von mindestens 3000 kg/qcm gehen beide Formen in eine dritte, noch nicht näher bestimmte Form über. Bei der Fällung aus wäßriger Lösung entsteht in mikrokristallinem Zustande die hexagonale Form.

Das reine hexagonale Jodsilber ist bei gewöhnlicher Temperatur praktisch ein Isolator; beim Erwärmen erlangt es jedoch allmählich ein, wenn auch immer geringes, so doch genau meßbares Leitvermögen, sein Höchstwert am Umwandlungspunkt beträgt nach den Messungen von Tubandt und E. Lorenz[1]) $\varkappa = 0{,}00034$. Bei der Umwandlung in die reguläre Form tritt ein gewaltiger Sprung der Leitfähigkeit auf den fast 4000 fachen Wert ein. Das spezifische Leitvermögen beträgt am Umwandlungspunkt 1,31 und steigt bis kurz vor dem Schmelzpunkt auf 2,64.[1]) Das reguläre Jodsilber ist also im Gegensatz zum hexagonalen ein ganz ausgezeichneter Elektrizitätsleiter. Am Schmelzpunkt wird eine sprunghafte Abnahme des spezifischen Leitvermögens von 2,64 (fest) auf 2,36 (flüssig) beobachtet. Die Schmelze leitet also nicht unerheblich schlechter als das feste Salz. Dieses eigenartige Verhalten des Jodsilbers konnte die Vermutung nahelegen, daß die reguläre Modifikation ein metallischer Leiter sei oder daß wenigstens ein Teil der Strombewegung von Elektronen übernommen werde, daß also gemischtes Leitvermögen vorliege, wie es anscheinend bei Belichtung von hexa-

[1]) a. a. O.

gonalem Jodsilber erzeugt wird.[1]) Die mit reinsten Präparaten auf dem oben beschriebenen Wege ausgeführten Untersuchungen der genannten Autoren stellten jedoch den reinen Elektrolytcharakter des regulären Jodsilbers außer Frage. Mit Hilfe molekulartheoretischer Überlegungen wurde von ihnen auch eine annehmbare Erklärung des bisher einzigartigen Verhaltens des Jodsilbers in seinen verschiedenen Zustandsformen bei der Stromleitung gegeben.

Die Beobachtung, daß bei der Elektrolyse des regulären Jodsilbers im Gegensatz zu der hexagonalen Form und zu allen anderen festen Silbersalzen das kathodisch sich abscheidende Metall nicht in feinen Dendriten, sondern in verhältnismäßig kompakter Form zur Abscheidung gelangt, legte es nahe zu versuchen, das abgeschiedene Metall quantitativ zu bestimmen und so die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes, die zunächst nur für den Umsatz an der Anode nachgewiesen worden war, auch für den Kathodenvorgang sicherzustellen.

Zur Erzielung einwandfreier Resultate ist die Reinheit des Versuchsmaterials eine Grundbedingung. Unter Ausschluß von Licht und Fernhaltung der geringsten Verunreinigungen, besonders jeder Spur organischer Substanz, aus Silbernitrat mit überschüssigem Jodkalium gefällt, durch häufig wiederholte Dekantation sorgfältig gewaschen, bei allmählich bis auf 300° gesteigerter Temperatur scharf getrocknet, erleidet das Jodsilber zum Unterschied von minder reinen oder nicht völlig trocknen Präparaten beim Schmelzen keinerlei Zersetzung. Die Schmelze ist vollkommen klar und läßt nicht die geringste Spur von Silberteilchen, wie sie bei beginnender Zersetzung leicht sichtbar werden, erkennen. Das aus dem Schmelzfluß erstarrte reguläre Jodsilber ist heller als die Schmelze, auch in dickeren Schichten vollkommen klar durchsichtig und von hornartig zäher Beschaffenheit. Bei der Umwandlung in die hexagonale Form färbt sich das Jodsilber rein gelb, wird undurchsichtig und spröde. Durch starken Druck läßt es sich zu gut zusammenhaltenden, jedoch merklich spröden Zylindern zusammenpressen, wobei man, wohl als Folge

[1]) Scholl, Ann. d. Phys. [IV] **16**, 193 u. 417 (1905); Bädeker, Ann. d. Phys. [IV] **29**, 566 (1909).

der Rückverwandlung der unter starkem Druck sich bildenden dritten Modifikation in die hexagonale Form, bei Aufhebung des Druckes an einem kräftigen Zurückstoßen des Druckstempels eine beträchtliche Volumvergrößerung beobachtet.

Die Elektrolyse des regulären Jodsilbers wurde zunächst in derselben Versuchsanordnung, wie sie von Tubandt und E. Lorenz benutzt wurde, bei 200° und bei einer Stromstärke von etwa 0,5 Amp. wiederholt. Auch bei dieser höheren Stromstärke entsprach die an der Anode in Jodsilber übergegangene Silbermenge sehr gut dem Faradayschen Gesetz. Der ermittelte Anodenverlust betrug 0,7838 g, die im Coulometer abgeschiedene Silbermenge 0,7832 g. Wie sich nach dem Ausgießen des Jodsilbers zeigte, haftete das abgeschiedene Silber fast überall ziemlich gleichmäßig auf den Tiegelwandungen; nur vereinzelt waren kurze Dendriten aus der Hauptmasse herausgewachsen. Da diese aber aus ziemlich derben Kristallen bestanden, so war beim Ausgießen der Schmelze kaum ein Verlust an Silberteilchen zu befürchten. Dennoch schien die quantitative Bestimmung des abgeschiedenen Silbers nicht gut durchführbar. Zwischen diesem bleibt immer Jodsilber in nicht unbeträchtlicher Menge haften, das durch Natriumthiosulfat, das einzige hier in Betracht kommende Lösungsmittel, nicht vollständig herausgelöst werden kann, da dieses zusammenhängende Massen von Jodsilber nur sehr langsam angreift. An eine direkte Wägung des abgeschiedenen Silbers war unter diesen Verhältnissen nicht zu denken, wohl aber schien eine titrimetrische Bestimmung durchführbar. Diese ließ sich wesentlich erleichtern, indem nicht mehr ein Platintiegel als Kathode verwendet, sondern in folgender Weise gearbeitet wurde: Das Jodsilber wurde in ein etwa 1,5 cm weites Reagenzrohr aus schwer schmelzbarem Glase eingeschmolzen. Als Kathode diente ein an einen Platindraht angeschweißtes rundes Platinblech, das die ganze Weite des Rohres ausfüllte und isoliert bis auf den Boden gesenkt wurde. Die Anode war ein ungefähr 2 cm langer Feinsilberstab von 0,5 cm Durchmesser, an den mittels Bohrung ein Silberdraht, der den Strom zuführte, befestigt war. Der Silberstab wurde ungefähr 1 cm tief in den geschmolzenen Elektrolyten eingetaucht, das Thermoelement neben dem Silberstab eingesetzt und die Masse nach dem

Erstarren auf die Versuchstemperatur gebracht. Der Elektrodenabstand wurde je nach der Menge des abzuscheidenden Silbers bemessen. Zur Abscheidung von 1 g Silber genügt meist ein Abstand von 1 cm; es ist jedoch zweckmäßig, ihn größer zu wählen, um vor der Gefahr des Eintrittes metallischen Kurzschlusses ganz sicher zu sein. Bei dem sehr geringen Widerstande des regulären Jodsilbers ist der Größe des Elektrodenabstandes kaum eine Grenze gesetzt. Das Silber scheidet sich bei der Elektrolyse in der Regel ziemlich gleichmäßig auf dem Platinblech ab, bei längerer Versuchsdauer wachsen meist mehrere, zuweilen wächst auch ein einzelnes Silberbäumchen am Rande der Kathode hervor. Diese Bäumchen sind ziemlich kräftig, da sie aus derben, fest miteinander verwachsenen Silberkristallen aufgebaut werden und nicht aus ganz feinen Fäden oder Nädelchen, in denen bei anderen festen Elektrolyten das Metall gewöhnlich abgeschieden wird. Beim Herausheben der Silberjodidzelle aus dem elektrischen Ofen läßt sich infolge der Durchsichtigkeit des regulären Jodsilbers die Kathode mit den aufgesetzten Silberbäumchen deutlich erkennen; man kann so die Form der Abscheidung während der ganzen Versuchsdauer genau verfolgen. Die Kathode mit dem ausgeschiedenen Silber ließ sich nach beendeter Elektrolyse aus der wieder aufgeschmolzenen Masse herausheben, ohne daß dabei Silberteilchen verloren gingen. Um das Silber möglichst vollständig von dem anhaftenden Silberjodid zu befreien, wurde die Elektrode in einem schwer schmelzbaren Glasrohr erhitzt und das Salz unter langsamem Verschieben an der Gefäßwand bis auf geringe Reste abgeschmolzen. Eine quantitative Bestimmung des Silbers durch direkte Wägung war wegen letzterer zwar auch jetzt noch nicht möglich, wohl aber ließ sie sich titrimetrisch ohne Schwierigkeit durchführen. Das Silber wurde durch Salpetersäure von der Platinelektrode abgelöst, etwa vorhandenes Silberjodid möglichst gut zerrieben, um möglicherweise darin eingeschlossenes Metall sicher in Lösung zu bringen, mit Wasser verdünnt und, ohne von dem Silberjodid abzufiltrieren, nach Volhard titriert. Zur genaueren Vergleichbarkeit wurde der Titer der verwandten Rhodanlösung gegen das im Coulometer abgeschiedene Silber eingestellt. Die Menge des kathodisch abgeschiedenen Silbers stimmte sehr gut mit dem

vom Faradayschen Gesetze geforderten Werte überein, wie aus der Zusammenstellung der Ergebnisse einiger in der angegebenen Weise durchgeführter Versuche in der folgenden Tabelle ersichtlich ist. Bei den Versuchen 1 und 2 ist neben der kathodisch abgeschiedenen Menge des Silbers der gleichzeitig ermittelte Gewichtsverlust der Anode angeführt.

| Temperatur | Stromstärke | Dauer der Elektrolyse | Im Coulometer abgeschied. Silbermenge | Kathodisch abgeschied. Silbermenge | Gewichtsverlust der Silberanode | Proz. Ausbeute | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | Kathode | Anode |
| | Amp. | Min. | g | g | g | % | % |
| 156° | 0,1 | 120 | 0,8214 | 0,8202 | 0,8183 | 99,86 | 99,62 |
| 154° | 0,1 | 125 | 0,8387 | 0,8365 | 0,8396 | 99,75 | 100,1 |
| 200° | 0,09 | 300 | 1,4430 | 1,4429 | | 100,0 | |
| 210° | 0,1 | 150 | 0,9610 | 0,9583 | | 99,72 | |
| 200° | 0,08 | 190 | 1,0243 | 1,0216 | | 99,74 | |
| 157° | 0,05 | 140 | 0,4448 | 0,4444 | | 99,92 | |
| 170° | 0,05 | 150 | 0,4662 | 0,4650 | | 99,75 | |

Die exakte Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes ist damit auch für den Kathodenvorgang bei der Elektrolyse des regulären Jodsilbers nachgewiesen.

Neben diesen Versuchen mit aus dem Schmelzfluß erstarrtem Jodsilber wurden auch einige ausgeführt, bei denen das Silberjodid in Form eines aus gepreßtem Pulver bestehenden Zylinders angewandt wurde. Das Pressen der Substanz zu Zylindern von 1 cm Durchmesser und 0,5 bis 2 cm Länge erfolgte mit Hilfe einer starken Differentialschraubenpresse in einer Stahlform. Zur Elektrolyse wurden die Elektroden in einer kleinen Schraubenpresse so fest, als die Sprödigkeit des Salzzylinders zuließ, an diesen angepreßt. Als Kathode wurde ein an einen Platindraht angeschweißtes Platinblech benutzt, als Anode ein viereckiges Silberblech von 1 mm Dicke, dem der Strom durch ein aufliegendes Platinblech mit angeschweißtem Draht zugeführt wurde. Zwischen den Elektroden und den Druckflächen der Presse befanden sich zur Isolation Glimmerplatten.

Nach beendeter Elektrolyse zeigte das Silberblech eine ganz gleichmäßige Aushöhlung, die sich genau der Zylindergestalt anpaßte, der Zylinder war gewissermaßen in das Silberblech hineingeschoben worden. Auf der Angriffsstelle wie auch an der los-

gelösten Zylinderfläche beobachtet man in der Regel Spuren eines feinen schwarzen Staubes, der als metallisches Silber identifiziert wurde. Er läßt sich von der Zylinderfläche leicht entfernen, und diese zeigt sich dann vollkommen unverändert. Sowohl ihr Glanz als auch feinste darauf befindliche Ritze sind nach der Elektrolyse noch anzutreffen. Auch die ganze Gestalt des Zylinders hat keinerlei Veränderung erfahren. Die bei der Elektrolyse des regulären Jodsilbers geleistete Stromarbeit besteht demnach lediglich in einem Transport von Silber von der Anode durch den Zylinder hindurch zur Kathode, es wird nur das Silberion durch den Strom bewegt.[1]) Dies wurde von Tubandt[2]) durch Überführungsmessungen exakt nachgewiesen. Da an der Silberanode beim Loslösen des Jodidzylinders leicht kleine Teilchen von Jodsilber haften bleiben, wurde sie vor der Wägung mit Natriumthiosulfatlösung behandelt und dann im Wasserstoffstrom geglüht. Das an der Kathode abgeschiedene Silber haftete in einem Netzwerk ziemlich grober Kristalle fest an dem Jodidzylinder und war nur selten etwas tiefer in den festen Elektrolyten hineingewachsen. Da sich das Silber von der Platinkathode mit dem Jodidzylinder meist restlos ablöst, ergibt sich sein Gewicht unmittelbar aus der Differenz der Wägungen des Zylinders vor und nach dem Versuche. Die so ermittelte Silbermenge stimmte stets mit dem zur Kontrolle auch titrimetrisch bestimmten Werte sehr gut überein. Die folgende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse.

| Temperatur | Stromstärke | Im Coulometer abgeschiedene Silbermenge | Gewichtsverlust der Silberanode | Kathodisch abgeschiedene Silbermenge nach der Gewichtszunahme des Zylinders | Kathodisch abgeschiedene Silbermenge nach der Titration | Proz. Ausbeute Anode | Proz. Ausbeute Kathode |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Amp. | g | g | g | g | % | % |
| 150° | 0,1 | 0,8071 | 0,8077 | 0,8072 | 0,8079 | 100,07 | 100,05 |
| 150° | 0,1 | 0,2911 | 0,9217 | 0,9210 | 0,9209 | 100,06 | 100,01 |
| 500° | 0,1 | 0,3997 | 0,4004 | 0,3991 | 0,4001 | 100,12 | 100,03 |

Ganz anders als das reguläre verhält sich hinsichtlich der Form, in welcher das Silber an der Kathode abgeschieden wird.

[1]) Zu dieser Annahme gelangte schon O. Lehmann bei seinen mikroskopischen Untersuchungen über die Elektrolyse des Silberjodids. Wied. Ann. **24**, 18 (1885); **38**, 396 (1889).

[2]) Mitteilungen d. Naturf. Ges. zu Halle a. S., Bd. IV (1918). 21.

das hexagonale Jodsilber. Das zeigt sich sofort am Verlauf der Elektrolyse. Während bei der Elektrolyse des regulären Jodsilbers nur ganz geringe Schwankungen des Stromes beobachtet werden, tritt bei der hexagonalen Modifikation sofort nach Stromschluß eine plötzliche, sehr starke Widerstandsabnahme ein, und schon nach ganz kurzer Zeit machen sich alle Anzeichen eines eingetretenen metallischen Kurzschlusses der Elektroden bemerkbar. Die bis dahin transportierte Silbermenge ist selbst bei größerem Elektrodenabstande immer nur sehr gering. So ergab z. B. bei einem mit einem Elektrodenabstande von 3 cm bei ungefähr 140° durchgeführten Versuche die Wägung der Silberanode einen Gewichtsverlust von nur 0,0213 g gegenüber einer gleichzeitig im Coulometer abgeschiedenen Silbermenge von 0,5712 g. Das abgeschiedene Silber war weder an der Kathode noch in der festen Salzmasse aufzufinden, es mußte also in außerordentlich feiner Form zur Abscheidung gelangt sein. Dies hat vermutlich seinen Grund in dem sehr hohen elektrischen Widerstande des hexagonalen Jodsilbers. Sobald an einer Stelle beim Stromdurchgang nur eine geringe Silbermenge abgeschieden worden ist, wird der Strom nicht mehr durch den schlecht leitenden Elektrolyten fließen, sondern durch das weit besser leitende Silber, so daß fortgesetzt die weitere Metallabscheidung am Silber erfolgt, und so ein feiner Metallfaden in der Richtung zur Anode hin wächst, schließlich diese erreicht und die gesamte Stromleitung übernimmt. Auf diesen Vorgang deutet schon das auffallend rasche Sinken des Widerstandes hin.

Die außerordentlich schnelle Herstellung einer metallischen Verbindung zwischen den Elektroden läßt zunächst eine Prüfung des Leitvermögens der hexagonalen Jodsilbermodifikation in ähnlicher Weise wie beim regulären Jodsilber ziemlich aussichtslos erscheinen. Man kann jedoch auch hier zum Ziele gelangen, wenn man die beim regulären Silberjodid gemachten Beobachtungen verwertet. Wird nämlich das hexagonale Jodsilber von der Kathode durch eine Schicht von regulärem getrennt, so wird man erwarten dürfen, daß bei der kompakten Abscheidungsform des Silbers aus der regulären Modifikation kein Durchwachsen von Silberfäden zur Anode stattfindet und so die Bestimmung des Anodenverlustes, mithin die Entscheidung über den Charakter

des Leitvermögens des der Anode anliegenden hexagonalen Jodsilbers ermöglicht ist.

Die Versuche wurden in der auf Seite 12 beschriebenen Anordnung, jedoch mit größerem Elektrodenabstande ausgeführt. Das Thermoelement ragte etwa 1 cm tiefer in die Schmelze hinein als der Silberstab. Das Reagenzrohr wurde in dem zu diesen Versuchen benutzten Tiegelofen so hoch gehoben, daß das der Anode anliegende Silberjodid sich auf einer Temperatur unterhalb des Umwandlungspunktes befand. Um ein zu tiefes Herabsinken der Temperatur und damit eine zu große Widerstandszunahme zu verhüten, wurde der aus dem Ofen ragende Teil in geeigneter Weise in Asbest eingepackt. Es gelang so, die Temperatur im oberen Teile des Rohres während der ganzen Versuchsdauer ziemlich konstant auf 117° zu halten, so daß also der Anode hexagonales Jodsilber anlag, während der der Kathode benachbarte Teil des Elektrolyten durch Regulierung des Heizstromes oberhalb des Umwandlungspunktes gehalten wurde. Ein zweites Thermoelement ermöglichte die Kontrolle der an der Kathode herrschenden höheren Temperatur. Zwischen der regulären Modifikation und der Anode befand sich ein Abstand von wenigstens 1 cm, wie sich bei kurzem Heben des Rohres leicht erkennen ließ, da das reguläre Jodsilber sich von dem hexagonalen durch eine ziemlich scharfe Grenze abhebt.

Während des Stromdurchganges wurde eine nur geringe Widerstandsabnahme beobachtet. Obwohl bei den Versuchen Silbermengen bis fast 1 g bewegt wurden, wurden keinerlei Anzeichen einer Metallbrückenbildung bemerkbar. Die Versuchsdaten sind folgende:

| Stromstärke in Amp. | Im Coulometer abgeschiedene Silbermenge | Gewichtsverlust der Silberanode | Kathodisch abgeschiedene Silbermenge |
|---|---|---|---|
| 0,01 | 0,9610 g | 0,9627 g | 0,9593 g |
| 0,01 | 0,8806 g | 0,8823 g | |

Damit ist der rein elektrolytische Charakter der Elektrizitätsleitung auch für das hexagonale Jodsilber experimentell sichergestellt.

### *Chlor- und Bromsilber.*

Chlor- und Bromsilber, mit gleicher Vorsicht wie das Jodsilber unter Ausschluß von Licht und reduzierender Substanz dargestellt, lassen sich völlig unzersetzt schmelzen. Die aus dem Schmelzfluß erstarrten Massen sind klar durchsichtig, das Silberchlorid gänzlich farblos, das Silberbromid honiggelb. Der Schmelzpunkt des Chlorids liegt bei 455°, der des Bromids bei 422°. Gefälltes und scharf getrocknetes Chlor- und Bromsilber können durch starken Druck zu völlig kohärenten Massen zusammengepreßt werden, die sich kaum von den erstarrten Schmelzen unterscheiden.

Bei niedrigen Temperaturen sind beide Salze äußerst schlechte Leiter, bei höheren erlangen sie jedoch ein besonders in der Nähe des Schmelzpunktes sehr rasch ansteigendes, ziemlich beträchtliches Leitvermögen.

Dem Gleichstrom gegenüber verhalten sich Chlor- und Bromsilber wie das hexagonale Jodsilber; auch hier stellt sich sehr bald eine metallische Verbindung zwischen den Elektroden her. Zwar gelang es Tubandt und E. Lorenz bei einzelnen, bei etwa 20° unter dem Schmelzpunkt durchgeführten Versuchen mit einer Stromstärke von 0,07 Amp. bei ungefähr 15 cm Elektrodenabstand ohne Störung eine Silbermenge von über 0,5 g abzuscheiden, aber meistens schlugen diese Versuche infolge raschen Durchwachsens von Silberfäden fehl, bei niedrigerer Temperatur immer.

Bei Wiederaufnahme dieser Untersuchungen beobachtete ich stets sehr bald, oft schon nach wenigen Minuten, den Aufbau einer Metallbrücke zwischen den Elektroden. Dies gibt sich an einer äußerst schnellen Abnahme des Widerstandes und, bei Anwendung nicht zu kleiner Stromstärken, in heftigen Stromschwankungen zu erkennen. Nach dem Aufschmelzen fand sich in der Salzmasse ein Netzwerk feinster Silberfäden, deren Gewichtsmenge aber, wie natürlich auch der Gewichtsverlust der Silberanode, weit hinter dem Äquivalent der durchgeflossenen Strommenge zurückblieb. Nur beim Bromsilber wurde einmal wenigstens ein leidlich guter Näherungswert erhalten.

Diese Schwierigkeit bei der Prüfung der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes ließ sich jedoch überwinden, indem, ähnlich wie beim hexagonalen Jodsilber, die beiden Salze an der Kathodenseite mit regulärem Jodsilber kombiniert und dadurch das Durchwachsen von Silberfäden verhindert wurde, so daß der Anodenvorgang ohne Störung verlaufen konnte. Chlor- und Bromsilber wurden in einer Schicht von einigen cm Höhe in ein 1 cm weites, schwer schmelzbares Glasrohr eingeschmolzen, die stabförmige Silberanode etwa 1 cm tief hineingesenkt und die Schmelze zum Erstarren gebracht. Da im Gegensatz zum Jodsilber Chlor- und Bromsilber an reinen Glaswänden nicht haften, ließ sich das Rohr nach vorsichtigem Zertrümmern leicht von der Schmelze loslösen. Dann wurde in ein etwas weiteres Rohr Jodsilber in 3—4 cm Schichthöhe eingeschmolzen, die scheibenförmige Platinkathode bis auf den Boden eingesenkt und die Schmelze erstarren gelassen. Beim Erstarren bildete sich stets eine trichterförmige Einsenkung, deren kanalartige Fortsetzungen sich zuweilen fast bis zur Kathode erstreckten. Da dies während der Elektrolyse zu Störungen Anlaß geben kann, wurde die obere Salzschicht noch einmal vorsichtig mit der Flamme aufgeschmolzen, bis die vorhandenen Kanäle sich ausgefüllt hatten und eine ebene Oberfläche entstanden war. Nachdem das Jodsilber auf ungefähr $200^0$ abgekühlt worden war, wurden die Salzzylinder mit dem eingeschmolzenen Silberstab in das Silberjodidrohr eingeführt und mit dem Silberjodid verschmolzen.

Um mit dieser Versuchsanordnung wirklich einwandfreie Ergebnisse zu erzielen, ist die Temperatur so zu wählen, daß sie unterhalb des Schmelzpunktes des niedrigstschmelzenden Gemisches der Systeme Jodsilber-Chlorsilber, bzw. Jodsilber-Bromsilber, aber natürlich oberhalb des Umwandlungspunktes des Jodsilbers liegt. Die Erstarrungspunkte der niedrigstschmelzenden Gemische von Jodsilber-Chlorsilber und Jodsilber-Bromsilber wurden von Tubandt und F. Lorenz[1]) bei $215^0$, bzw. $378^0$ gefunden. Wird bei höheren Temperaturen gearbeitet, so erfolgt an der Berührungsfläche der beiden Salzzylinder leicht Schmelzung, und die Versuche sind insofern gefährdet oder un-

[1]) Zeitschrift f. physik. Chemie, **87**, 513 (1914).

brauchbar, als die beim Stromdurchgange bis an die Anode vordringende Schmelze zum größten Teile die Stromleitung übernimmt. Daß die Schmelze in der Richtung zur Anode hin wandert, läßt sich nicht nur an Zylindern mit Rissen und Sprüngen, die den Transport der geschmolzenen Substanz besonders begünstigen, beobachten, sondern auch an Stücken von tadellos rißfreier Beschaffenheit. Während die Silberchloridzylinder vor dem Versuche völlig farblos und klar durchsichtig waren, ließen sich nachher des öfteren gelbe, bis an den Silberstab reichende Adern erkennen.

In Berücksichtigung dieser Verhältnisse wurden die Versuche mit Silberchlorid bei 200°, die mit Silberbromid bei 210—240° ausgeführt, so daß jede Schmelzung gänzlich ausgeschlossen war. Infolge des häufig sehr schlechten Kontaktes zwischen Silberstab und fester Salzmasse, der meist nur durch dauernden Druck aufrecht zu erhalten war, und des sehr geringen Leitvermögens der Salze bei so niederen Temperaturen ließen sich nur schwache Ströme durch die Kombinationen hindurchschicken.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse von je zwei Versuchen mit Chlor- und Bromsilber angegeben. Da dasselbe Silberjodid hier je zweimal verwandt wurde, stellt die kathodisch reduzierte Silbermenge die Summe der Ausbeuten zweier aufeinanderfolgender Elektrolysen dar:

| Elektrolyt | Temperatur | Stromstärke (Amp.) | Im Coulometer reduzierte Silbermenge | Gewichtsverlust der Anode | Kathodisch abgeschiedene Silbermenge |
|---|---|---|---|---|---|
| Chlorsilber | 200° | 0,001-0,01 | 0,6446 g | 0,6443 g | 1,4429 g |
| | 200° | 0,001-0,01 | 0,7984 g | 0,7987 g | |
| Bromsilber | 210° | 0,05 | 0,5803 g | 0,5801 g | 0,9568 g |
| | 240° | 0,05 | 0,3798 g | 0,3775 g | |

| | Stromausbeute in Prozenten | |
|---|---|---|
| | Anode | Kathode |
| Chlorsilber | 99,96 | 100,0 |
| | 100,03 | |
| Bromsilber | 99,97 | 99,66 |
| | 99,40 | |

Das Faradaysche Gesetz zeigt sich also sehr gut erfüllt, auch festes Chlor- und Bromsilber sind rein elektrolytische Leiter.

## Silbernitrat.

Der Schmelzpunkt des Silbernitrats liegt bei 209°, bei 159° findet Umwandlung statt. Über das Leitvermögen des festen Salzes liegen keine zuverlässigen Messungen vor. Das eben erstarrte Salz soll nach Braun[1]) ein Leitvermögen besitzen, das beinahe halb so groß ist wie dasjenige der geschmolzenen Substanz unmittelbar über dem Schmelzpunkt.

Zu den folgenden Versuchen wurde reinstes käufliches Silbernitrat (Kahlbaum) benutzt, das unter Lichtabschluß vorsichtig zwischen die Elektroden (Platinkathode, Silberanode) eingeschmolzen wurde. Beim Stromdurchgange bildet sich in dem festen Silbernitrat sehr rasch eine metallische Verbindung zwischen den Elektroden aus, deren Herstellung sich durch äußerst schnelles Sinken des Widerstandes auf einen dann unverändert bleibenden, wesentlich niedrigeren Wert deutlich anzeigt. Bei einem bei 170° und 2,2 cm Elektrodenabstand ausgeführten Versuche mußte zunächst eine Spannung von 120 Volt angelegt werden, um 0,02 Amp. durch den festen Elektrolyten zu schicken, nach 5 Minuten schon war der hindurchfließende Strom bei 60 Volt Spannung auf 0,05 Amp. gestiegen und blieb dann konstant. Der Anodenverlust betrug gegenüber 0,6580 g Silber, das im Coulometer reduziert worden war, nur 0,0176 g. Die ganz außerordentlich feinen Silberdendriten ließen sich nach dem Zerschlagen der erkalteten Masse in Form eines feinen dunklen Streifens erkennen. Bei einem andern Versuche zog sich das abgeschiedene Silber in äußerst zarten Lamellen zwischen der Gefäßwand und der Schmelze hin.

Aber auch bei Kombination des Silbernitrats mit regulärem Jodsilber an der Kathodenseite begegnet man den größten experimentellen Schwierigkeiten, da Silberjodid und Silbernitrat Gemische bilden, die weit unter dem Umwandlungspunkt des regulären Jodsilbers, also unterhalb der niedrigst zulässigen Temperatur schmelzen. Das Eutektikum der Silbernitrat-Silberjodid-Gemische liegt nach Scarpa[2]) bei 80°. An der Berührungs-

[1]) Pogg. Ann. **154**, 179 (1875).

[2]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5], **22**, II, 452 (1913): Chem. Zentralblatt **1914**, 1a, 227.

stelle der beiden Zylinder tritt infolgedessen immer Verflüssigung ein, die, wenn sie sich ausbreiten kann, Stromunterbrechung, und wenn man den Nitratzylinder nachschiebt, vollständige Schmelzung desselben herbeiführen kann. Aber selbst wenn dies durch Anwendung von gleich starken, das Gefäß völlig ausfüllenden Salzzylindern vermieden wird, macht sich als weiterer Übelstand die bereits beim Chlor- und Bromsilber beschriebene Erscheinung bemerkbar, daß beim Stromdurchgang die Schmelze den Zylinder in feinen Kanälen bis zur Anode durchsetzt. Nach dem Erkalten ist der Silbernitratzylinder dann trübe und deutlich gelb gefärbt, während er vorher völlig farblos und klar durchsichtig war. Es blieb unter diesen Verhältnissen nur die eine Möglichkeit, tatsächlich einwandfreie Werte für die anodische Auflösung des Silbers im festen, reinen Silbernitrat zu erhalten, daß man versuchte, die Elektrolyse abzubrechen, bevor das Silberjodid-Silbernitrat-Gemisch bis an die Anode vorgedrungen war. Einige Versuche konnten in dieser Weise mit Erfolg durchgeführt werden. Nach beendeter Elektrolyse wurde zur Kontrolle die der Silberanode benachbarte farblose Silbernitratschicht in etwa 0,5 cm Dicke in viel Wasser gelöst. Da die Auflösung ohne Trübung erfolgte, konnte keine Schmelze in diese Schicht gelangt sein. Es wurden in der auf Seite 19 beschriebenen Anordnung Versuche sowohl mit der α- als auch mit der β-Modifikation (Versuch 2) des Silbernitrats ausgeführt. Der Nitratzylinder hatte im ersten Falle eine Länge von 3 cm, im zweiten von 3,5 cm vor und 3,2 cm nach dem Versuch.

| Temperatur | Stromstärke | Im Coulometer abgeschiedene Silbermenge | Gewichtsverlust der Silberanode | Kathodisch reduzierte Silbermenge | Stromausbeute | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Anode | Kathode |
| | Amp. | g | g | g | % | % |
| 155° | 0,05 | 0,4448 | 0,4442 | 0,4444 | 99,87 | 99,92 |
| 170° | 0,05 | 0,4662 | 0,4668 | 0,4650 | 100,13 | 99,75 |

An den Werten für das anodisch aufgelöste Silber ist eine kleine Korrektion angebracht worden. Beim Loslösen der Anode von der Salzmasse findet man stets, ähnlich wie bei den Haloiden, eine geringe Menge von Silber als feines schwarzes Pulver an letzterer haften. Beim ersten Versuche betrug sie 2,69 mg,

beim zweiten 2,05 mg. Um den wirklichen Anodenverlust zu erhalten, sind diese Werte von dem durch Wägung ursprünglich ermittelten zu subtrahieren. Der so korrigierte Wert für den Anodenverlust stimmt ganz vorzüglich mit dem theoretischen überein, das Silbernitrat leitet also rein elektrolytisch.

## Silbersulfid.

Zahlreiche Untersuchungen sind angestellt worden, um über den Charakter des Leitvermögens des Schwefelsilbers Klarheit zu gewinnen. Schon Faraday[1]) beobachtete, daß die bei gewöhnlicher Temperatur schlecht leitende Verbindung beim Erwärmen ein sehr hohes, dem der Metalle vergleichbares Leitvermögen erlangt, daß jedoch im Gegensatz zu den Metallen der Widerstand beim Abkühlen wieder die ursprünglich hohen Werte annimmt. Zuweilen wurde als Anzeichen einer elektrolytischen Zersetzung eine geringe Schwefelabscheidung bemerkt. Es schien in dem Silbersulfid eine Verbindung vorzuliegen, die beide Arten von elektrischem Leitvermögen besitzt.

Diese Beobachtungen Faradays bildeten den Ausgangspunkt für eine sehr interessante, ausführliche Untersuchung Hittorfs.[2]) Hittorf verwandte zu seinen Versuchen künstlich dargestelltes, aus dem Schmelzfluß erstarrtes Schwefelsilber und fand, daß dieses schon bei gewöhnlicher Temperatur elektrolytisch leitet. Der anodisch abgeschiedene Schwefel bewirkte sehr bald völlige Isolation, so daß an der Kathode nur ein schwacher weißer Silberfleck entstand. Beim Erwärmen des Silbersulfids wurden die schon von Faraday mitgeteilten Erscheinungen beobachtet. Zwischen 170—180° trat eine sprunghafte Erhöhung des Leitvermögens ein, die auf eine Umwandlung der Substanz hindeutete. Auch bei noch höheren Temperaturen wurde das Schwefelsilber elektrolytisch zerlegt, wie sich durch die Abscheidung einer geringen Spur von Silber zu erkennen gab; Schwefelabscheidung wurde auch bei Anwendung einer Silber-

[1]) Pogg. Ann. **31**, 241 (1834); Ostw. Klass. Nr. 86, 51; Exp. Res. § 433.

[2]) Pogg. Ann. **84**, 20 (1851).

anode nicht gefunden. Diente ein Zinkblech als Anode, so hinderte der sich abscheidende Schwefel sehr bald den weiteren Stromdurchgang. Um seine isolierende Wirkung aufzuheben, wurde das Schwefelsilber an der Anodenseite mit Kupfersulfür kombiniert, das leichter als irgend ein Metall mit dem abgeschiedenen Schwefel unter Bildung von Kupfersulfid reagiert. Auf diesem Wege gelang es, eine größere, wenn auch im Verhältnis zu der angewandten Strommenge noch sehr geringe Menge von Silber abzuscheiden und das Auftreten von Polarisation festzustellen. Diese Erscheinungen deuteten auf einen elektrolytischen Zersetzungsvorgang hin, obgleich der Strom fast ganz metallisch geleitet wurde. Wenn während des Erkaltens der Strom weiter durch das Schwefelsilber geschickt wurde, so behielt dieses in der Kombination mit Kupfersulfür auch bei niederer Temperatur das hohe Leitvermögen, das sich auch direkt bei dieser Temperatur durch genügend langen Stromdurchgang erzeugen ließ.

Alle diese Beobachtungen deutet Hittorf in der folgenden Weise: Das Silbersulfid ist sowohl bei höherer als auch bei niederer Temperatur ein rein elektrolytischer Leiter. Schon nach kurzem Stromdurchgange wird aber die Leitung von einer zwischen Anode und Kathode sich bildenden, aus haarfeinen Silberfäden bestehenden Metallbrücke übernommen. Hierauf sind dann alle Erscheinungen zurückzuführen, die in scheinbarem Widerspruch zu der Elektrolytnatur des Schwefelsilbers stehen.

Die Auffassung Hittorfs wird gestützt durch Versuche von Bidwell,[1]) der Silbersulfid als Elektrolyten zum Aufbau fester Ketten verwandte, indem er gefälltes Sulfid zwischen eine Kupfer- und eine Silberplatte preßte. Die Kombination Kupfer/Schwefelsilber/Silber lieferte Ströme von 30 Mikroampere mit der Richtung Kupfer ➳ Silber. Eine nach dem Typus des Daniellelements aufgebaute feste Kette Silber/Silbersulfid, Kupfersulfür/Kupfer ergab einen schwachen Strom in der Richtung Silber ➳ Kupfer.

In diesem Zusammenhang ist auch eine interessante Beobachtung Chaperons[2]) erwähnenswert. Dieser brachte ein

[1]) Phil. Mag. [5], **20**, 322 (1885); Nat. **32**, 345 (1885); Beibl. **9**, 793 (1885).

[2]) Journ. de Phys, [2], **9**, 336 (1890); Beibl. **14**, 1005 (1890).

Stück Silberglanz an der einen Seite mit kaltem, an der andern mit heißem Silber in Berührung. Schon in wenigen Augenblicken war an einzelnen Stellen des kalten Kontakts eine Anhäufung von Silber zu erkennen, die auf einen vom Sulfid zum kalten Silber, also in umgekehrtem Sinne wie der Thermostrom fließenden Strom hindeutete. Schwefel, der sich hätte frei abscheiden oder mit dem Silber verbinden müssen, konnte dagegen nicht beobachtet werden.

Das Leitvermögen des Schwefelsilbers wurde nach Hittorf zuerst wieder von Streintz[1]) eingehend geprüft. Im Gegensatz zu Hittorf fand Streintz bei seinen mit gepreßten Zylindern angestellten Versuchen keine nachweisbare elektrolytische Zerlegung. Der Strom bewirkte zwar eine starke Widerstandszunahme, aber es gelang nicht, einen Polarisationsstrom nachzuweisen. Dagegen schien ein bei Leitfähigkeitsmessungen mit Wechselstrom auftretendes verwaschenes Tonminimum darauf hinzudeuten, daß Polarisationskräfte vorhanden waren, mithin elektrolytische Leitung vorlag.

Für die Elektrolytnatur des Silbersulfids spricht schließlich auch die Leitfähigkeitskurve. Nach den Messungen von Tubandt und F. Lorenz[2]) steigt das Leitvermögen des aus dem Schmelzfluss erstarrten Schwefelsilbers von Zimmertemperatur bis zum Schmelzpunkt (825°) zu immer höheren Werten an. Am Umwandlungspunkt wird ein starker Sprung der Leitfähigkeit beobachtet.

Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen, die darauf hindeuten, daß das Schwefelsilber elektrolytisch leitet, ist von verschiedenen Autoren die Ansicht vertreten worden, daß beim Schwefelsilber Elektronenleitung angenommen werden muß, und daß die auf Elektrolyse hinweisenden Erscheinungen sekundärer Natur sind.

Du Moncel[3]) konnte bei Versuchen mit natürlichem Schwefelsilber, das in Form von dünnen, aus Kristallen ge-

[1]) Ann. d. Phys. [IV] **3**, 1 (1900); Wien. Anz. **1901**, 171; Beibl. **26**, 1080 (1902); **27**, 570 (1903); Wien. Ber. **111**, IIa, 345 (1902); Physik. Zeitschrift **4**, 106 (1902).

[2]) Zeitschrift f. physik. Chemie **87**, 535 (1914).

[3]) Compt. rend. **81**, 514 (1875).

schnittenen Platten zwischen Platinbleche geklemmt wurde, keine Spur von Polarisation beobachten.

Besonders beachtenswert erscheinen die Untersuchungen von Weigel[1]) über das Auftreten unipolarer Leitung beim Schwefelsilber. Weigel vertritt die Ansicht, daß die zu beobachtenden elektrolytischen Erscheinungen durch vom Schwefelsilber absorbiertes Wasser bewirkt werden. Nach ihm ist das Silbersulfid infolge seiner porösen Struktur besonders geeignet, Feuchtigkeit aus der Luft aufzunehmen und auch bei höheren Temperaturen festzuhalten. Die in den Hohlräumen befindliche Lösung wird durch den Strom elektrolytisch zerlegt, während die Substanz selbst nur als Zwischenelektrode wirkt. Hierbei entwickelt sich Sauerstoff, der sowohl an der Kathoden- als auch an der Anodenseite das Sulfid zu schlecht leitendem Sulfat oxydiert. Das so entstandene Silbersulfat verursacht alle weiteren anomalen Erscheinungen. Weigel zieht aus seinen Beobachtungen den Schluß, daß das Schwefelsilber, jedenfalls bei Zimmertemperatur, kein Elektrolyt ist. Um das Verhalten des wasserhaltigen Materials als ausreichenden, eindeutigen Beweis für die metallische Leitung des Schwefelsilbers bewerten zu können, wie es Königsberger[2]) mit Bestimmtheit tut, hätte es des Gegenbeweises bedurft, daß reines, vollkommen trockenes Schwefelsilber keinerlei elektrolytische Erscheinungen zeigt.

In neuerer Zeit ist das Verhalten des Silbersulfids weiter von Bädeker[3]) untersucht worden; Bädeker arbeitete mit dünnen Schichten, die durch Beräucherung von Silberspiegeln mit Schwefeldampf hergestellt wurden. Bei Zimmertemperatur waren Zersetzung und Polarisation deutlich erkennbar, bei höheren Temperaturen hörten diese Erscheinungen auf. Eine sprunghafte Erhöhung des Leitvermögens bei 175° deutete auf eine Umwandlung hin. Oberhalb dieser Temperatur leitet das Silbersulfid für einen festen Elektrolyten unwahrscheinlich gut, bei 200° etwa 800 mal besser als bestleitende Schwefelsäure bei 18°. Diese Beobachtungen führten Bädeker zu der Annahme, daß mit dem Modifikationswechsel ein Übergang von elektro-

[1]) Neues Jahrb. f. Mineralogie, Beil. Bd. XXI, 325 (1905).
[2]) Zeitschrift f. Elektrochemie **15**, 100 (1909).
[3]) Ann. d. Phys. [IV] **22**, 758 (1907).

lytischer zu metallischer Leitung verbunden ist. Eine Bestätigung hierfür glaubte er noch durch folgenden Versuch gegeben: Die Hälfte der Schwefelsilberschicht, die durch einen heißen Luftstrahl in die bei höherer Temperatur stabile Modifikation übergeführt wurde, verhielt sich beim Stromdurchgang wie eine Metallelektrode, indem an der Grenze der beiden Schichten, falls die heiße zur Anode gemacht war, die Bildung eines dünnen Bandes mit darin verteilten Körnchen, die für Schwefel gehalten wurden, auftrat. Bei Umkehrung der Stromrichtung war allerdings keine Silberabscheidung zu erkennen.

Diese kurze Zusammenstellung der bisherigen Untersuchungsergebnisse zeigt, daß man bezüglich der Natur des Leitvermögens des Schwefelsilbers in seinen beiden Modifikationen zu den verschiedensten, einander widersprechenden Auffassungen gelangt ist. Aufschluß darüber, welche von ihnen die zutreffende ist, konnte nur von quantitativen Untersuchungen, bei denen jeder mögliche störende Einfluß ausgeschieden wird, erwartet werden.

Um solche Untersuchungen mit Aussicht auf Erfolg ausführen zu können, ist vor allem, wie schon Hittorf besonders betonte, vollkommene Reinheit des Materials erforderlich. Das zu den vorliegenden Versuchen benutzte Silbersulfid wurde dargestellt durch Fällen von Silbernitrat mit reinem Schwefelwasserstoff. Nach sorgfältigem Auswaschen wurde der Niederschlag scharf abgesaugt und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Das so gewonnene Sulfid enthält stets etwas freien Schwefel. Es wurde mit einer geringen Menge von reinem Schwefel gemengt und in bedecktem Porzellantiegel bei allmählich steigender Temperatur bis dicht an den Schmelzpunkt in einem Strom von Schwefelwasserstoff, der durch Phosphorpentoxyd getrocknet wurde, erhitzt, bis der überschüssige Schwefel vollkommen verflüchtigt war. Nach dem Erkalten im Schwefelwasserstoffstrom stellte das erhaltene Silbersulfid eine grobkristalline, grauschwarze, stark metallisch glänzende Masse dar und ließ sich zu einem groben Pulver zerreiben. Die analytische Reinheit des Materials wurde nach dem Auflösen in Salpetersäure durch Titration nach Volhard festgestellt:

| | | Gefunden g Ag | Berechnet g Ag |
|---|---|---|---|
| Präparat I: | 0,2261 g $Ag_2S$ enth.: | 0,1969 | 0,1968 |
| | 0,3528 „ „ „ | 0,3072 | 0,3072 |
| Präparat II: | 0,3444 „ „ „ | 0,3001 | 0,3003 |
| | 0,3595 „ „ „ | 0,3129 | 0,3130 |

Das so gewonnene reine Schwefelsilber wurde zu Zylindern von 1 cm Durchmesser und 0,5 bis 1 cm Länge zusammengepreßt. Diese Zylinder sind völlig kohärent, sie besitzen starken Metallglanz und lassen sich ebenso wie die aus dem Schmelzfluß erstarrte Substanz mit dem Messer schneiden.

Da bei Ausführung der Versuche eine längere Berührung mit der Luft nicht zu umgehen ist, wurde mit Rücksicht auf die Angaben Weigels (vergl. S. 26) besonders geprüft, ob die benutzten Präparate aus der Luft Feuchtigkeit aufnahmen. Es konnte jedoch weder eine Gewichtszunahme der Zylinder nach längerem Liegen an der Luft, noch eine Gewichtsabnahme nach darauffolgendem mehrstündigem Erhitzen festgestellt werden.

Durch einen zwischen eine gewogene Feinsilberanode und eine Platinkathode gepreßten, in Stickstoffatmosphäre auf 200° erhitzten Silbersulfidzylinder wurde ein Strom von 0,025 Amp. geschickt. Die dazu erforderliche Spannung betrug 1,00 Volt. Ohne den Sulfidzylinder, also bei unmittelbarer Berührung der Elektroden, wurde zur Aufrechterhaltung derselben Stromstärke in der gewählten Versuchsanordnung eine nur um einige Hundertstel Volt geringere Spannung benötigt. Der Widerstand des Schwefelsilbers war demnach äußerst gering; merkliche Übergangswiderstände traten nicht auf, auch änderte sich der Widerstand kaum während der ganzen Versuchsdauer. Nach beendetem Versuche erschien der Zylinder äußerlich unverändert, eine Silberabscheidung an der Kathode war nicht sichtbar, wohl aber ein deutlicher Angriff der Silberanode auf der ganzen Fläche, an welcher der Zylinder anlag. Es hatte sich dort nicht, wie frühere Beobachter erwartet zu haben scheinen, Silbersulfid auf dem Silberblech abgeschieden, sondern es war Silber von der Anode in den Sulfidzylinder übergetreten, ohne daß dessen Berührungsfläche mit der Silberanode dabei die mindeste Ver-

änderung erlitten hätte. Da auch das Silberblech dabei meist vollkommen blank bleibt, kann der stattgefundene Angriff sehr leicht übersehen werden. Der Anodenverlust betrug 0,0100 g. Da an der Kathode kein Silber zu sehen war, so konnte sich dieses nur im Innern des Zylinders befinden. Tatsächlich zeigte dieser eine mit dem Anodenverlust sehr gut übereinstimmende Gewichtszunahme von 0,0098 g. Zwar war die durch den Strom bewegte Silbermenge im Vergleich zu der gleichzeitig im Coulometer abgeschiedenen Menge von 0,3210 g sehr klein, sie genügt aber zu der Feststellung, daß das Schwefelsilber elektrolytisch leitet. Wäre diese elektrolytische Leitung auf Feuchtigkeitsspuren zurückzuführen, so hätte sich der Widerstand beim Stromdurchgang notwendig ändern müssen. Durch die Art, in welcher hiernach die Abscheidung des Metalls erfolgt, gewinnt die Hittorfsche Vorstellung, daß bei der Elektrolyse das Silber in feinen Fäden durch den festen Elektrolyten bis zur Anode hindurchwächst und nach erreichtem metallischem Kurzschluß zwischen den beiden Elektroden weitere elektrolytische Zerlegung aufhört, ganz außerordentlich an Wahrscheinlichkeit. Gegen die Vorstellung, daß die Stromleitung durch die Metallbrücke übernommen wird, könnte der Einwand erhoben werden, daß deren Aufbau eine merkliche Widerstandsabnahme verursachen müßte, die tatsächlich nicht beobachtet wird. Dies läßt sich jedoch dadurch erklären, daß der an sich erhebliche Unterschied im Leitvermögen des Silbers und Schwefelsilbers ausgeglichen werden kann durch die sehr große Differenz im Querschnitt der äußerst feinen Silberfäden und des Sulfidzylinders.

Wenn danach nun aber auch die Art der kathodischen Silberabscheidung den Nachweis der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse des Schwefelsilbers von vornherein ausschließt, schien doch die Möglichkeit zu bestehen, ihn in gleicher Weise, wie dies oben bei den andern Silbersalzen geschehen ist, am Anodenvorgange zu liefern. Allerdings tritt auch hierbei sofort insofern eine neue Schwierigkeit auf, als anodisch frei werdender Schwefel, wie schon Hittorf fand, selbst an Silber nicht so leicht gebunden wird, als man annehmen könnte. Durch richtige Wahl der Versuchsbedingungen gelingt es jedoch, diese Schwierigkeit zu überwinden.

Bei den folgenden Versuchen wurden ein Schwefelsilber- und ein Jodsilberzylinder mit vollkommen glatten Endflächen mittels Schraubenpresse zwischen Platinkathode und Silberanode fest zusammengepreßt, und zwar so, daß das Schwefelsilber der Anode anlag. Es wurden Elektrolysen mit beiden Silbersulfidmodifikationen ausgeführt bei 200° und bei 150°, also je etwa 25° vom Umwandlungspunkte entfernt.

Bei den bei 200° ausgeführten Versuchen trat keinerlei Störung auf. Der Widerstand erfuhr keine merkliche Änderung; weder an den Elektroden noch an der Berührungsfläche der beiden Zylinder waren Übergangswiderstände zu beobachten. Wenn das Schwefelsilber metallisch leitete, so müßte sich, da das Silberjodid rein elektrolytisch leitet, an der Kontaktfläche beider Substanzen Jod abscheiden und einen hohen Widerstand erzeugen. Schon das Ausbleiben jeder Widerstandsänderung zeigte an, daß auch das Schwefelsilber ein elektrolytischer Leiter ist. Die weitere Untersuchung brachte den sicheren Beweis hierfür. Die Menge von Silber, das sich an der Kathode abgeschieden hatte, stimmte ausgezeichnet mit der im Coulometer abgeschiedenen Silbermenge überein, so daß also metallischer Kurzschluß ausgeschlossen war. Die beiden Salzzylinder hafteten zwar ziemlich fest aneinander, waren aber durch Druck meist glatt voneinander zu lösen. Die Berührungsflächen beider hatten noch denselben starken metallischen Glanz wie vor dem Versuche, nur war das Jodsilber vielleicht um einen Schein dunkler gefärbt. Die Silberanode zeigte denselben regelmäßigen Angriff wie bei der Elektrolyse des regulären Jodsilbers. Rings um die Aushöhlung befand sich ein leichter dunkler Anflug von Schwefelsilber, das beim Erhitzen im Wasserstoffstrom reduziert wurde. Seine Menge war jedoch so gering, daß hierbei keine merkliche Gewichtsänderung eintrat. Sowohl an der Anode als auch an der ihr anliegenden Schwefelsilberfläche fand sich wieder eine Spur von fein verteiltem Silber, das leicht entfernt werden konnte. Der Sulfidzylinder hatte während des Stromdurchganges weder seine Gestalt noch sein Gewicht verändert. Das Gewicht des sonst auch völlig unveränderten Jodidzylinders wurde um das der angewandten Strommenge entsprechende Gewicht des daran haftenden kathodisch abgeschiedenen Silbers vermehrt gefunden.

Die durch den Strom hervorgerufene Wirkung besteht also lediglich darin, daß von der Silberanode eine mit dem Stromäquivalent übereinstimmende Silbermenge glatt durch den Sulfid- und den Jodidzylinder hindurchwandert, ohne diese irgendwie zu verändern. Das Schwefelsilber zeigt demnach dasselbe eigentümliche Verhalten wie das Jodsilber, in beiden Verbindungen bewegt sich nur das Silberion, wie Tubandt[1]) durch Überführungsmessungen bestätigte. Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

| Stromstärke | Im Coulometer abgeschiedene Silbermenge | An der Kathode abgeschiedene Silbermenge | Gewichtsabnahme der Silberanode | |
|---|---|---|---|---|
| | | | unkorrig. | korrig. |
| Amp. | g | g | g | g |
| 0,05 | 0,3184 | 0,3184 | 0,3248 | — |
| 0,025 | 0,2863 | 0,2863 | 0,2905 | — |
| 0,025 | 0,3228 | 0,3230 | 0,3254 | 0,3227 |

Im Gegensatz zu der guten Übereinstimmung der an der Kathode abgeschiedenen Silbermenge mit der im Coulometer reduzierten, wird der Gewichtsverlust der Silberanode um 0,8—2 % höher gefunden. Die Ursache hierfür bildet das Auftreten des an der Berührungsfläche von Anode und Silbersulfid sich vorfindenden feinen Silberstaubes. Er bleibt beim Ablösen des Zylinders von der Anode zum größeren Teile an diesem haften; der Anodenverlust muß also um soviel zu groß gefunden werden, als der Zylinder an Gewicht zugenommen hat. Durch Subtraktion dieses Mehrgewichtes von dem gefundenen Anodenverlust läßt sich dessen wirklicher Wert genau ermitteln. Die entsprechenden Wägungen sind bei Versuch 3 ausgeführt worden. Das Gewicht des Sulfidzylinders betrug vor der Elektrolyse 4,0132 g, nach beendetem Versuche 4,0159 g. Das anhaftende Silber wog also 4,0159—4,0132 = 0,0027 g, dies ist bis auf 0,1 mg dasselbe Gewicht, um das der Anodenverlust zu groß gefunden worden war. Der auf diese Weise bestimmte wirkliche Wert des Anodenverlustes ist in der obigen Übersicht in der letzten Spalte eingefügt, er stimmt vorzüglich mit dem des abgeschiedenen Silbers überein.

Der qualitative Nachweis des elektrolytischen Leitvermögens der bei niederer Temperatur stabilen Schwefelsilbermodifikation läßt sich in derselben Weise leicht erbringen, der quantitativen

[1]) a. a. O.

Bestätigung der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes stellen sich aber erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Selbst bei Temperaturen in der Nähe des Umwandlungspunktes wird der Schwefel nicht mehr vollständig von dem Silber gebunden, sondern gelangt zum Teil frei zur Abscheidung. Diese läßt sich auch durch Anwendung ganz geringer Stromstärken nicht verhindern. Nach den Beobachtungen Hittorfs führte der frei werdende Schwefel bei niederen Temperaturen zu Stromunterbrechung. Bei den von mir angewandten Temperaturen von ungefähr 150° trat eine solche nicht ein, der Widerstand erfuhr nicht einmal eine wesentliche Zunahme, da der Schwefel von der Kontaktstelle rasch verschwand. Wie auf der ganzen Oberfläche der Anode gebildete Silbersulfidkriställchen anzeigen, reagiert der Schwefel außerhalb der Berührungsfläche rein chemisch mit dem Anodensilber, ein Teil aber verflüchtigt sich und gelangt bis zu dem kathodisch abgeschiedenen Silber, das infolgedessen am äußeren Rande etwas geschwärzt erscheint. Der Wert des Anodenverlustes weicht deshalb meist ziemlich bedeutend vom Werte der kathodischen Silberabscheidung ab. Addiert man jedoch die dem frei abgeschiedenen Schwefel entsprechende Silbermenge zu dem Gewichtsverlust der Anode, so erhält man Werte, die beweisen, daß das Faradaysche Gesetz recht gut erfüllt ist, daß also auch die unterhalb 175° stabile Modifikation des Schwefelsilbers rein elektrolytisch leitet. Dieser Nachweis wurde, wie folgt, erbracht: Silberanode + Sulfidzylinder + Jodidzylinder wogen zusammen vor der Elektrolyse 11,3178 g, nach dem Stromdurchgange 11,3149 g. Die Differenz beider Werte, 0,0029 g, stellt das Gewicht des frei abgeschiedenen und verflüchtigten Schwefels dar. Die Silberanode allein wog vor dem Versuche 1,4838 g, nachher zusammen mit den daran haftenden Schwefelsilberkristallen 1,3850 g, nach dem Entfernen der letzteren, das durch Abwischen leicht zu bewerkstelligen war, 1,3824 g. Die Differenz, 0,0026 g, der beiden letzten Werte ist das Gewicht des auf der Anode außerhalb der Berührungsfläche mit dem Sulfidzylinder entstandenen Schwefelsilbers, es entspricht 0,0003 g Schwefel. Also sind 1,4838 — [1,3850 + 0,0003] = 0,0991 g Silber von der Anode in den Sulfidzylinder übergegangen. Den 0,0029 g verflüchtigten Schwefel entsprechen 0,0195 g Silber. Das Silberaequivalent des gesamten Anoden-

vorganges beträgt demnach 0,0991 g + 0,0195 g = 0,1186 g. An der Kathode waren, wie die Titration ergab, 0,1192 g, im Coulometer 0,1188 g Silber abgeschieden worden.

Damit ist die Elektrolytnatur des Schwefelsilbers in seinen beiden Modifikationen sichergestellt. Alle Argumente, die angeführt worden sind zur Begründung der Auffassung, daß das Schwefelsilber metallisches Leitvermögen besitzt, haben hier nichts zu besagen. Optisches Verhalten, Höhe des Leitvermögens und Löslichkeitsverhältnisse können also nicht als Kriterien für eine sichere Entscheidung über den Charakter der Elektrizitätsleitung gewertet werden. Nichtnachweisbarkeit von Zersetzungsprodukten sowie von Polarisation läßt die Annahme metallischer Leitung erst dann berechtigt erscheinen, wenn alle Störungen, die den glatten Verlauf der Elektrolyse hindern können, berücksichtigt und nachweislich ausgeschaltet worden sind.

Zur Erklärung des außerordentlich hohen Leitvermögens des festen Schwefelsilbers, das nahezu dem der Metalle gleichkommt, muß neben weitgehender Dissoziation eine große Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen angenommen werden, die in hohem Maße unabhängig sein muß von der Einlagerung der Ionen im Raumgitter sowie von der enormen inneren Reibung, ein Schluß, der sich freilich vorderhand noch schwer mit unsern bisherigen Vorstellungen über Ionenbewegung in Einklang bringen läßt.

---

## Elektrizitätsleitung in festen Silber-Schwefelsilber-Gemischen.

Schwefelsilber ist schon bei Temperaturen unmittelbar über seinem Schmelzpunkt bei Luftzutritt leicht zersetzlich. Bei noch höheren Temperaturen findet auch bei völligem Luftabschluß thermische Dissoziation statt. Jaeger und van Klooster[1]) konnten sie schon bei 950° nachweisen. Aus dem Schmelzfluß

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **78**, 248 (1912).

erstarrtes Schwefelsilber kann nur dann frei von Silber erhalten werden, wenn es bei Luftabschluß nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt wurde. Durch die Anwesenheit von freiem Silber wird dieser wesentlich herabgesetzt. Neben der Schmelzpunktserniedrigung stellt, wie die folgenden Versuche zeigen werden, der Verlauf der Elektrolyse ein ausgezeichnetes Hilfsmittel dar, um mit Sicherheit die Gegenwart von freiem Silber im festen Schwefelsilber zu erkennen, selbst wenn ersteres nur in Spuren vorhanden ist.

Nach den Schmelzdiagrammen, die von Friedrich und Leroux[1]) und von Jaeger und van Klooster aufgestellt worden sind, lassen sich Schwefelsilber und Silber entgegen älteren Angaben nicht in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Im Flüssigkeitszustande erfolgt von einer bestimmten Konzentration ab Trennung in zwei Schichten; bei der einen bildet das Schwefelsilber den Hauptbestandteil, bei der andern das Silber. Das Eutektikum wurde bei 94,8 % Schwefelsilber und 806° gefunden. Am Umwandlungspunkt des reinen Salzes bei 179° findet über das ganze Konzentrationsgebiet hinweg Umwandlung statt. Bildung von Mischkristallen wurde nicht beobachtet; sollten solche überhaupt existieren, so könnte dafür nur ein sehr engbegrenztes Konzentrationsgebiet in Frage kommen.

Das Leitvermögen fester Silbersulfid-Silber-Gemische wird je nach dem Silbergehalt verschiedener Natur sein. Bei denjenigen, in denen das Silber die Grundmasse bildet, kann, selbst wenn Mischkristalle vorhanden sein sollten, darüber kein Zweifel sein. Eine ebenso sichere Entscheidung läßt sich dagegen nicht von vornherein für die Gemische treffen, die vorwiegend aus Schwefelsilber bestehen. Bei analogen festen Gemischen von Elektrolyten und Metallen, bei festem, durch Bleinebel dunkel gefärbtem Bleichlorid und bei erstarrten Schmelzen von Ätzkali und Ätznatron, die Kalium, bezw. Natrium[2]) enthielten, wurde nur elektrolytische Leitfähigkeit gefunden. Es liegt die Annahme nahe, daß dementsprechend auch Schwefelsilber-Silber-Gemische mit nur geringem Silbergehalt rein elektrolytisch leiten, voraus-

[1]) Metallurgie **3**, 361 (1906).

[2]) G. von Hevesy, Inaug.-Dissertation. Freiburg 1908; Zeitschrift f. Elektrochemie **15**, 529 (1909).

gesetzt, daß die Metallteilchen nicht so dicht gelagert sind, daß sie eine Brücke bilden.

Zur Beschaffung eines geeigneten Versuchsmaterials wurde reines Schwefelsilber in einem 0,9 cm weiten Porzellanrohr unter Luftzutritt eingeschmolzen. Die dabei infolge teilweiser Zersetzung der Verbindung entstehende „Lösung" von Silber in Schwefelsilber wurde zur Erzielung einer möglichst gleichmäßigen Mischung noch einige Zeit im Stickstoffstrom in ruhigem Schmelzen erhalten und dann möglichst rasch zum Erstarren gebracht. Das so hergestellte Gemisch hatte nicht durchgängig die gleiche Zusammensetzung, in den unteren Schichten befand sich weit mehr Silber als in den oberen. Dennoch konnten 0,5 — 1 cm lange Zylinder von gleichem Silbergehalt aus der Masse herausgeschnitten werden, wie die Analysen der von den entgegengesetzten Zylinderenden entnommenen Proben ergaben. Die Zylinder enthielten auf 97,39 Teile Schwefelsilber 2,61 Teile metallisches Silber. Ihre Grundflächen wurden zur Erzielung guter Kontakte sorgfältig poliert.

Nach dem Durchgange des elektrischen Stromes durch einen solchen zwischen Silberanode und Platinkathode eingepreßten Zylinder zeigte sich die Silberanode nicht im geringsten angegriffen, es hatte demnach anscheinend rein metallische Leitung stattgefunden. Die Kombination mit Jodsilber ergab jedoch, daß dieses metallische Leitvermögen wie bei dem reinen Schwefelsilber erst sekundär durch den Strom erzeugt wird, indem unter Mitwirkung der vorhandenen Silberteilchen noch sehr viel rascher als bei der reinen Verbindung eine Metallbrücke gebildet wird, die bereits fertiggestellt ist, noch ehe ein sichtbarer Angriff der Silberanode stattgefunden hat. Es zeigte sich, daß im Falle der Kombination des Silbersulfid-Silber-Gemisches mit Jodsilber an der Kathodenseite, da hierdurch die Entstehung der metallischen Verbindung der Elektroden ausgeschlossen ist, die Silberanode wieder wie bei der Elektrolyse der reinen Verbindung ganz regelmäßig angegriffen wird. Drei bei 200° ausgeführte Versuche ergaben Folgendes:

| Stromstärke Amp. | Im Coulometer abgeschiedene Silbermenge | An der Kathode abgeschiedene Silbermenge | Gewichtsabnahme der Silberanode | Elektrolytisch geleiteter Stromanteil |
|---|---|---|---|---|
| 0,005 | 0,1908 g | 0,1906 g | 0,1131 g | 59,28 % |
| 0,025 | 0,1954 | 0,1963 | 0,1168 | 59,77 |
| 0,020 | 0,3254 | 0,3254 | 0,2013 | 61,87 |

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich wird, ist der Gewichtsverlust der Silberanode kleiner als die im Coulometer abgeschiedene Silbermenge, der Strom muß also in dem Silbersulfid-Silber-Gemisch zum Teil elektrolytisch, zum Teil metallisch geleitet worden sein. Zur Erklärung dieses eigenartigen Verhaltens kommen drei Möglichkeiten in Betracht. Man kann zunächst an das Auftreten sogenannter gemischter Leitfähigkeit denken, bei der ein Teil des Stromes durch Ionen, ein anderer durch Elektronen bewegt wird. Das Leitvermögen könnte aber auch rein elektrolytisch und der zu geringe Gewichtsverlust der Silberanode dadurch verursacht sein, daß der an der Anode freiwerdende Schwefel nicht nur mit dem Anodensilber, sondern teilweise auch mit dem im Elektrolyten befindlichen freien Silber reagiert. Endlich wäre es möglich, daß die Silberteilchen nach Art von Zwischenelektroden wirken, an ihrer Kathodenseite weit schneller als sie an der Anodenseite abgebaut werden, in Form feinster Fäden nach der Silberanode hin wachsen, dabei sowohl unter sich als auch mit der Anode in metallische Verbindung treten und nun selbst bis zu ihrem vollständigen Verbrauch als Nebenschluß wirken.

Von diesen drei Möglichkeiten scheidet bei näherer experimenteller Prüfung die zweite mit Sicherheit aus. Wohl könnte poröse Struktur, die das Schwefelsilber nach Weigel besitzt, es für Konvektionsstromleitung besonders geeignet erscheinen lassen. Tatsächlich wurde bei den hier in Frage stehenden Versuchen jedoch nicht die mindeste Abscheidung von Schwefel beobachtet, der in das Innere des Zylinders hätte hineindiffundieren können. Wäre Schwefel an der Anode zur Entladung gekommen, so würde sich das unbedingt zum mindesten durch Anlauffarben der Silberanode rings um die Berührungsfläche mit dem Sulfidzylinder zu erkennen gegeben haben, wie dies beim Auftreten der minimalsten Spuren von freiem Schwefel bei 200° stets mit

aller Deutlichkeit geschieht. Vollkommen ausgeschlossen wird diese Annahme durch die Analyse der verwendeten Zylinder nach stattgehabter Elektrolyse. Läge konvektives Leitvermögen vor, dann müßte der Stromdurchgang dahin führen, daß das freie Silber in dem Gemisch allmählich verschwindet, der ganze Zylinder also bei genügend langer Elektrolyse in reines Schwefelsilber übergeführt wird. Da die Gesamtmenge des vorhandenen freien Silbers nur gering ist, müßte dieser Zustand ziemlich bald eintreten, und man dürfte erwarten, daß sich durch die Analyse und den Versuch, ob in einem späteren Stadium der weiter fortgesetzten Elektrolyse Silber entsprechend dem Stromäquivalent von der Anode in den Zylinder übertritt, prüfen ließe, wie weit eine solche Bindung des im Schwefelsilber vorhandenen freien Silbers wirklich stattgefunden hat. Im Verlauf der Elektrolyse verlieren die Gemische nun zwar allmählich ihren gesamten Gehalt an freiem Silber, aber doch in anderer Weise als sich mit der Annahme erklären ließe, daß dies auf eine Reaktion des ursprünglich vorhandenen Metalls mit primär an der Anode abgeschiedenem Schwefel zurückzuführen wäre. In diesem Falle müßte nämlich das Verschwinden des freien Silbers notwendigerweise an der Anodenseite beginnen und allmählich nach der Jodsilberseite fortschreiten. Tatsächlich tritt jedoch gerade der umgekehrte Vorgang ein; in der der Anode unmittelbar anliegenden Schicht ist noch freies Silber in unveränderter Menge vorhanden, wenn es aus den andern Teilen des Zylinders längst vollständig verschwunden ist. Nimmt man hinzu, daß eine Diffusion von Schwefel, wenn sie wirklich einträte, sich in irgend einer Weise auch nach dem vollständigen Verbrauch des Silbers und ebenso auch bei den reinen Schwefelsilberzylindern bemerkbar machen müßte, was nicht im mindesten der Fall ist, so bleibt nichts, was die Annahme, daß Konvektionsströme der angegebenen Art die festgestellte Minderung des Anodenverlustes verursacht haben, gerechtfertigt erscheinen lassen könnte. Dagegen würden die beobachteten Erscheinungen mit den beiden andern Auffassungen gleich gut vereinbar sein.

Man könnte sich vorstellen, daß auch bei gemischter Leitfähigkeit, die ja in diesem Falle durch Gegenwart von freiem Silber bedingt sein würde, das Gemisch genau wie eine Silber-

anode befähigt wäre, Metall an das Jodsilber abzugeben, und daß, sobald auf diesem Wege eine rein elektrolytisch leitende Strecke von metallfreiem Schwefelsilber entstanden wäre, letzteres dann weiter die Rolle des Jodsilbers übernähme und so in dem Maße, als das Silber aus dem Gemisch „herausgelöst“ wird, die gemischt leitende Strecke immer weiter nach der Anode zurückgedrängt würde, um mit dem Silber schließlich ganz zu verschwinden. Der gleiche Effekt würde bei einer Zwischenelektrodenwirkung mit anschließender Nebenschlußbildung zu erwarten sein. Es ist nicht möglich, aus den die Elektrolyse begleitenden Erscheinungen sicher zu entscheiden, welche dieser beiden Möglichkeiten tatsächlich zutrifft. Zugunsten der Annahme, daß gemischtes Leitvermögen vorliegt, könnte geltend gemacht werden, daß bei verschieden großer hindurchgeleiteter Strommenge der metallisch geleitete Stromanteil annähernd gleich gefunden wurde. Die Entscheidung ergibt sich aber unmittelbar aus der bekannten Konstitution der Gemische. Wenn, woran nach den Untersuchungen von Jaeger und van Klooster[1]) auch von experimentellem Standpunkte kaum gezweifelt werden kann, das Metall in den festen Gemischen nicht in „fester Lösung“, auch nicht in Form irgendwelcher Komplexverbindung zwischen Sulfid und Metall, sondern in rein mechanischer Mischung mit dem Schwefelsilber vorliegt, so ist überhaupt kein weiterer Grund vorhanden, der noch die Berechtigung zu der Annahme eines gemischten Leitvermögens gäbe. Im Schwefelsilber erfolgt der Elektrizitätstransport ausschließlich durch Ionen, daß daran die bloße Gegenwart von in die Salzmasse eingeschlossenen, von einander getrennten Silberkristallen etwas zu ändern vermöchte, erscheint ausgeschlossen. Demnach ist auch die Annahme eines gemischten Leitvermögens fallen zu lassen.

Es bleibt zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen also nur die Annahme übrig, daß beim Durchgange des elektrischen Stromes durch silberhaltiges Schwefelsilber die eingeschlossenen Silberteilchen, indem sie nach Art von Zwischenelektroden wirken, ein System entstehen lassen, das von der Anode aus neben elektrolytischer Leitung auf einer zunächst durch fast den ganzen

[1]) a. a. O.

Elektrolyten hindurchreichenden Strecke einen metallischen Nebenschluß besitzt, während an der Kathodenseite ein anfänglich nur ganz kleines, mit fortschreitender Elektrolyse jedoch allmählich zur Anode fortwachsendes, die Nebenschlußstrecke immer mehr verkürzendes Stück mit rein elektrolytischer Leitung auftritt.

Die weitere Prüfung dieser Erklärungsweise bringt nichts, was ihre Berechtigung in Zweifel stellen könnte. Im einzelnen ergab die nähere Untersuchung für den Verlauf der Elektrolyse in den Schwefelsilber-Silber-Gemischen Folgendes: Durch die Berührungsfläche von Sulfid- und Jodidzylinder tritt genau wie bei der Verwendung silberfreien Schwefelsilbers eine der durchfließenden Strommenge aequivalente Silbermenge von dem Sulfid- in den Jodidzylinder über, während gleichzeitig von der Silberanode nur etwa 60 % der berechneten Silbermenge an den Schwefelsilberzylinder abgegeben werden. Das Gewicht des Jodidzylinders hatte sich um das der daran haftenden kathodisch abgeschiedenen, genau dem Faradayschen Gesetz entsprechenden Silbermenge vermehrt; der Sulfidzylinder dagegen wies eine Gewichtsabnahme auf, die völlig gleich war der Differenz der an der Kathode abgeschiedenen und der von der Anode abgegebenen Silbermenge. Da an den sich berührenden Zylinderflächen keinerlei merkliche Veränderung stattgefunden hatte, da aus dem Sulfid weder freier Schwefel abgeschieden, noch Jod in den Sulfidzylinder übergetreten war, so kann der Gewichtsverlust des Schwefelsilberzylinders nur durch Verminderung des freien Silbers im Gemisch bedingt sein. Die folgende Zusammenstellung zeigt, daß die einander entsprechenden Werte bei zwei der oben mitgeteilten Versuche, wo die betreffenden Wägungen ausgeführt wurden, gut übereinstimmen.

| Im Coulometer abgeschiedene Silbermenge | Gewichtszunahme des Jodidzylinders | Fehlbetrag des Gewichtsverlustes der Silberanode | Gewichtsabnahme des Sulfidzylinders | Gesamtgewicht des Sulfidzylinders | Gesamtmenge des vorhandenen freien Silbers |
|---|---|---|---|---|---|
| g | g | g | g | g | g |
| 0,1908 | 0,1906 | 0,0777 | 0,0775 | 3,8807 | 0,1009 |
| 0,1954 | 0,1951 | 0,0786 | 0,0786 | 3,0284 | 0,0790 |

Während des Stromdurchganges verschwindet demnach dauernd Silber aus dem Gemisch, es muß also schließlich reines Schwefelsilber zurückbleiben. Wird dann die Elektrolyse noch weiter fortgesetzt, so muß der Anodenverlust genau wie beim reinen Sulfid dem vom Faradayschen Gesetze geforderten Werte entsprechen. Der folgende Versuch, zu welchem derselbe Zylinder, der bereits zu dem letztangeführten Versuche benutzt worden war, unter gleichen Bedingungen wie dort wieder verwendet wurde, brachte hierfür den experimentellen Beweis.

| Stromstärke | Im Coulometer abgeschiedene Silbermenge | An der Kathode abgeschiedene Silbermenge (titr.) | Gewichtsabnahme der Silberanode | Elektrolytisch geleiteter Stromanteil |
|---|---|---|---|---|
| Amp. | g | g | g | % |
| 0,025 | 0,4080 | 0,4086 | 0,4070 | 99,76 |

| Gewichtszunahme des Silberjodidzylinders | Fehlbetrag des Gewichtsverlustes der Silberanode | Gewichtsabnahme des Silbersulfidzylinders |
|---|---|---|
| g | g | g |
| 0,4078 | 0,0010 | 0,0006 |

Bei der ersten Anwendung desselben Zylinders ergab sich für die Gewichtsabnahme der Silberanode ein Fehlbetrag von 40,23 %, bei seiner zweiten Verwendung hingegen stimmt der gefundene Wert sehr nahe mit dem Stromäquivalent überein. Der Zylinder muß demnach, da die Stromleitung rein elektrolytisch erfolgte, bei seiner zweiten Anwendung aus fast reinem Schwefelsilber bestanden, seinen Gehalt an freiem Silber also bei der ersten Elektrolyse nahezu vollständig verloren haben. Seine Gewichtsabnahme während des Stromdurchganges war dementsprechend auch nur äußerst gering. Vor seiner erstmaligen Verwendung hatte der Zylinder ein Gewicht von 3,0284 g und enthielt insgesamt 0,0790 g freies Silber, seine Gewichtsabnahme betrug nach beiden Versuchen zusammen 0,0786 + 0,0006 = 0,0792 g, der Gesamtunterschied zwischen dem Gewichtsverlust der Anode und dem Stromäquivalent 0,0786 + 0,0010 = 0,0796 g, also ebensoviel als anfänglich freies Silber vorhanden war. Die nach beiden Elektrolysen ausgeführte Analyse bestätigte auch, daß wirklich in dem Zylinder nur noch reines Sulfid vorlag. Diesem Ergebnis darf nebenher auch einige praktische Bedeutung beigemessen werden, da es zeigt, daß die

Elektrolyse eine vollständige Befreiung fester Gemische von Silber und Schwefelsilber von dem metallischen Silber ermöglicht. Läßt man den Strom nur so lange fließen, daß noch ein Teil des freien Silbers in dem Gemisch zurückbleibt, so ergibt die Analyse, daß sich das Silber nur noch in der der Anode anliegenden Schicht vorfindet, während es aus der dem Jodid benachbarten vollständig verschwunden ist.

Auch das Verhalten silberreicher Schwefelsilber-Silber-Gemische in Kombination mit Jodsilber entspricht vollkommen der gegebenen Deutung. Diese Gemische sind an sich metallische Leiter, sie werden aber vom Strom in ganz derselben Weise wie die silberärmeren Gemische von allem vorhandenen freien Metall befreit, so daß bei genügend langem Stromdurchgange auch hier schließlich reines Schwefelsilber und damit rein elektrolytische Leitung resultiert. Zu den folgenden Versuchen wurde ein Zylinder von 0,8 cm Länge aus dem untern Teile eines längeren herausgeschnitten, der durch teilweises Abrösten von reinem Schwefelsilber hergestellt war. Er enthielt bei einem Gesamtgewicht von 3,9123 g 0,5250 g freies Silber. Die bei zweimaliger Verwendung bei einer Stromstärke von 0,025 Amp. und einer Temperatur von 200° gefundenen Ergebnisse waren die folgenden:

| Im Coulometer abgeschiedene Silbermenge | Gewichtsverlust der Silberanode | Gewichtsabnahme des Sulfidzylinders | An der Kathode abgeschiedene Silbermenge | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Gewichtszunahme des Jodidzylinders | Titration |
| g | g | g | g | g |
| 0,1041 | 0,0000 | 0,1033 | 0,1026 | 0,1036 |
| 0,4139 | 0,0000 | 0,4133 | 0,4138 | 0,4141 |

| Gesamtmenge des im Sulfidzylinder vorhandenen Silbers |
|---|
| g |
| 0,5250 |

Die Anode zeigte nach beiden Versuchen nicht den geringsten Angriff, trotzdem nach dem zweiten Stromdurchgange eine dem im Gemisch vorhandenen Gesamtgehalt an freiem Silber nahe äquivalente Strommenge den Zylinder durchflossen hatte; die Stromleitung erfolgte also bis zuletzt scheinbar rein metallisch. Die analytische Untersuchung ergab aber, daß das metallische Silber in einer dem Faradayschen Gesetze ent-

sprechenden Menge bis auf einen kleinen Rest aus dem Elektrolyten verschwunden war. Das gegenüber den silberarmen Gemischen unterschiedliche Verhalten der silberreichen Gemische, das sie in diesen Versuchen bis zuletzt als metallische Leiter erscheinen läßt, ist in der folgenden Weise bedingt: Während in den metallärmeren Gemischen den erst durch den Strom entstandenen feinen Silberfäden nur die Bedeutung eines Nebenschlusses zukommt, liegt bei den silberreicheren schon von vornherein infolge der dichten Lagerung der Silberteilchen eine fertige Metallbrücke vor, die allein den Strom leitet. Da nun diese dem Jodsilber gegenüber als Anode wirkt, verschwindet zunächst das Silber in der Berührungszone der beiden Zylinder, so daß dort reines Schwefelsilber zurückbleibt, das nun weiter als Elektrolyt die Rolle des Jodsilbers übernimmt und eine zur Anode allmählich fortschreitende Entsilberung des ganzen Gemisches herbeiführt, bis wieder der ganze Zylinder nur noch aus reinem Silbersulfid besteht und an Stelle der ursprünglich metallischen Stromleitung schließlich rein elektrolytische tritt. Die analytische Untersuchung läßt diesen Vorgang wie bei den Versuchen mit silberärmeren Gemischen genau verfolgen. Bei der dem Silberjodidzylinder anliegenden Schicht ergab die Analyse nach dem zweimaligen Stromdurchgange für 0,2036 g Substanz einen Gehalt von 0,1772 g Silber; dieser Wert stimmt genau mit dem Silberwert des reinen Sulfids überein. Die der Anode benachbarte Schicht wies dagegen noch denselben Silbergehalt auf, den sie vor den Versuchen hatte: 0,3041 g Substanz enthielten 0,2662 g Silber, also 0,0119 g freies Silber. Das ist ein wenig mehr als überhaupt noch freies Silber in dem Zylinder vorhanden sein konnte. Nur die äußerste, der Anode unmittelbar benachbarte Schicht enthielt also noch freies Silber und besaß metallisches Leitvermögen, während der ganze übrige Zylinder in reines metallfreies Schwefelsilber übergeführt worden war. Die Entsilberung geht also von der Kathodenseite aus von statten. Nach der vor dem Stromdurchgange ausgeführten Analyse betrug die Gesamtmenge des im Zylinder vorhandenen freien Silbers 0,5250 g; die Summe aus der im Zylinder nach den beiden Versuchen zurückgebliebenen Silbermenge und der im Coulometer abgeschiedenen, bezw. aus der Gewichtsabnahme

des Sulfidzylinders sich ergebenden beträgt 0,5299, bezw. 0,5285 g. Die geringe Differenz ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß das Mischungsverhältnis von Schwefelsilber und Silber in dem verwendeten Zylinder nicht vollständig gleichmäßig war.

Nach der mechanischen Entfernung der letzten silberhaltigen Schicht erwies sich der Zylinder tatsächlich bei neuerlicher Verwendung als rein elektrolytischer Leiter, der von der Silberanode genau soviel Silber aufnahm, als er auf der anderen Seite an das Silberjodid abgab, also sein Gewicht nicht mehr änderte.

## Prüfung des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse fester Bleihaloide.

Die bei den Silbersalzen erzielten günstigen Resultate ließen es aussichtsvoll erscheinen, auch bei andern Schwermetallsalzen den Leitfähigkeitscharakter durch Anwendung einer Lösungsanode aus Silber zu prüfen. Diese Methode ist natürlich nur anwendbar auf solche Verbindungen, die bei den zwecks Erreichung eines genügend hohen Leitvermögens anzuwendenden höheren Temperaturen nicht schon rein chemisch mit dem Silber reagieren. Es muß weiter in Betracht gezogen werden, daß an der Anode infolge Bildung des entsprechenden Silbersalzes ein binäres Salzgemisch entsteht und es erforderlich ist, um die Bildung eines flüssigen oder halbflüssigen Systems auszuschließen, die Versuchstemperatur unterhalb der Schmelztemperatur des niedrigst schmelzenden Gemisches zu halten. Es können deshalb für diese Untersuchungen nur solche Verbindungen in Frage kommen, für deren Gemische mit dem entsprechenden Silbersalz das Zustandsdiagramm genügend bekannt ist und die bei Temperaturen unterhalb des Erstarrungpunktes des niedrigst schmelzenden Gemisches noch ein für die Durchführung der Elektrolyse genügend hohes Leitvermögen besitzen. Es ist zunächst versucht worden, die Bleihaloidsalze auf diesem Wege der näheren Untersuchung zugängig zu machen.

Die zu den Versuchen benutzten Bleisalze waren reinste käufliche Präparate. Sie wurden nochmals umkristallisiert, im Vakuumexsikkator unter öfterem Zerreiben getrocknet und schließ-

lich zur Entfernung der letzten Feuchtigkeitsspuren im Stickstoffstrom vorsichtig bei einer nur wenig über dem Schmelzpunkt gehaltenen Temperatur geschmolzen. Irgend welche Zersetzung trat bei dieser Behandlung nicht ein. Die erstarrten Chlor- und Brombleischmelzen waren klar durchsichtig und farblos, die Jodbleischmelze war undurchsichtig und rein gelb. Die erstarrten Schmelzen sind stark brüchig und lassen sich leicht zu feinen Pulvern zerreiben. Durch starken Druck kann man sie zu gut zusammenhängenden, etwas spröden Zylindern zusammenpressen.

---

*Zustandsdiagramme der Bleihaloid-Silberhaloid-Gemische.*

Aus dem oben angegebenen Grunde waren zunächst die noch nicht bekannten Zustandsdiagramme der drei binären Salzgemische Silberchlorid-Bleichlorid, Silberbromid-Bleibromid, Silberjodid-Bleijodid zu ermitteln. Die Mischungen, deren Gewichtsmenge jedesmal 10 g betrug, wurden hergestellt im Abstand von 10 zu 10 Molekülprozenten. Als Schmelzgefäße dienten Röhren aus schwerschmelzbarem Glase von etwa 18 cm Länge und 1,5 cm lichter Weite. Diese Schmelzröhren wurden mit einem Korkstopfen verschlossen, der in der Mitte zur Einführung des Thermoelementes durchbohrt war. Bei den Versuchen mit den Bromid- und Jodidgemischen befand sich in dem Stopfen seitlich noch eine zweite Bohrung, durch welche zur Vermeidung von Zersetzung trockene Kohlensäure über die Schmelzen geleitet wurde. Die Erhitzung der in ein becherförmiges Gefäß mit Asbest eingebetteten Schmelzröhren erfolgte im elektrischen Widerstandsofen. Zur Temperaturmessung diente ein geeichtes Silber-Konstantan-Thermoelement und ein Millivoltmeter von Siemens und Halske. Bei der Aufnahme der Abkühlungskurven wurde zur Erzielung einer möglichst geringen Abkühlungsgeschwindigkeit nötigenfalls der Ofen auch während der Abkühlung durch einen passend gewählten Strom geheizt. Um Unterkühlungen zu vermeiden, wurde bei den Temperaturen in der Nähe der Erstarrungspunkte die Schmelze mit dem Schutzrohr des Thermoelements gerührt.

Aus den Abkühlungs- und Erhitzungskurven ergaben sich für die Schmelzpunkte der reinen Substanzen folgende Werte:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Bleichlorid . . . . | 498° | Silberchlorid . . . | 455° |
| Bleibromid . . . . | 373° | Silberbromid . . . | 422° |
| Bleijodid . . . . | 402° | Silberjodid . . . . | 552° |

### *Bleichlorid-Silberchlorid.*

Dieses System gehört dem einfachsten Typus an. Die beiden Salze sind im flüssigen Zustande vollkommen, im festen garnicht mischbar. Der eutektische Punkt liegt bei 313° und bei einer Konzentration von 40 Molprozenten Bleichlorid. Für alle andern eutektischen Kristallisationen ergab sich in ganz guter Übereinstimmung mit dem obigen Wert als Mittelwert 311,4°.

Sowohl die Kristallisation des reinen Bleichlorids wie die primären und eutektischen Kristallisationen der meisten Gemische waren von geringen Unterkühlungen begleitet.

Die bei der Aufnahme der Abkühlungskurven ermittelten Werte sind in Tabelle 1 und Figur 1 wiedergegeben.

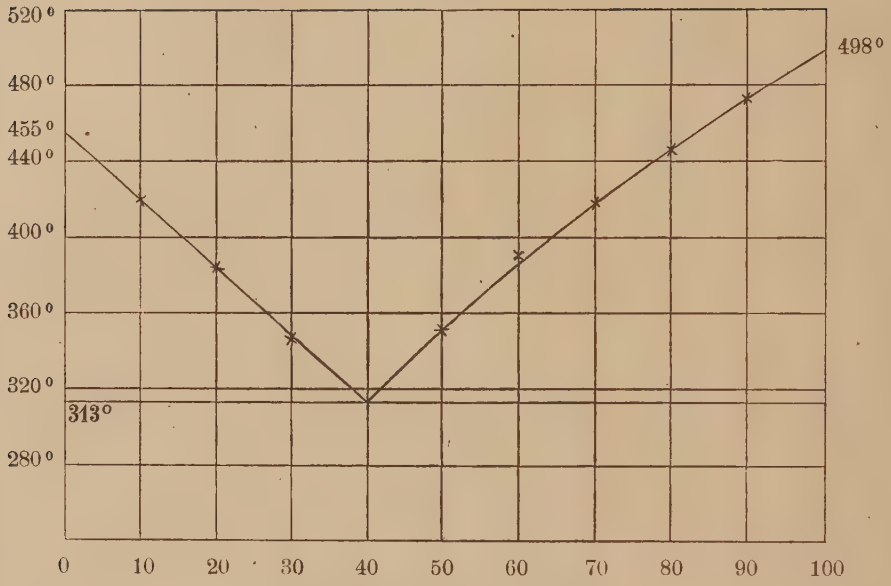
Tabelle 1.

| Gehalt an Bleichlorid: | | Beginn der Kristallisation | Eutektische Kristallisation |
|---|---|---|---|
| Molprozente | Gewichtsprozente | | |
| 0 | 0 | 455° | — |
| 10 | 17,74 | 421 | 313° |
| 20 | 32,66 | 384 | 312 |
| 30 | 45,40 | 347 | 312 |
| 40 | 56,40 | — | 313 |
| 50 | 66,00 | 351,5 | 311 |
| 60 | 74,43 | 391,5 | 310 |
| 70 | 81,91 | 419 | 311 |
| 80 | 88,59 | 447 | 310 |
| 90 | 94,58 | 473 | 311 |
| 100 | 100 | 498 | — |

### *Bleibromid-Silberbromid.*

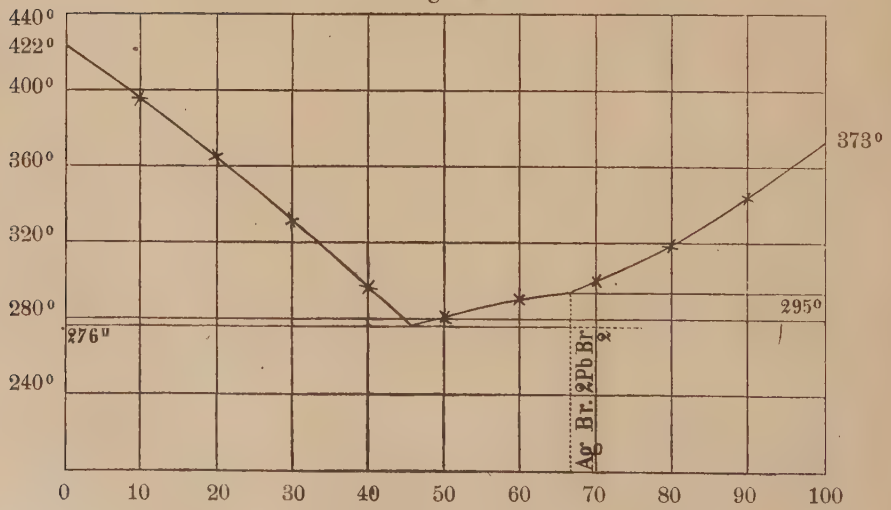
Bei dem Erstarrungsdiagramm von Bleibromid und Silberbromid sind zwei Gebiete zu unterscheiden. Das erste umfaßt

Fig. 1.




Molekülprozente $PbCl_2$.

Fig. 2.




Molekülprozente $PbBr_2$.

die Gemische von 0—66,67 Molprozenten Bleibromid mit einem Eutektikum bei einer Konzentration von 46 Molprozenten Bleibromid und einer Temperatur von 275°. Der Mittelwert aller anderen hierzu gehörigen eutektischen Kristallisationen betrug 276°. In dem Gebiete von 66,67—100 Molprozenten Bleibromid erfolgt die eutektische Kristallisation aller Mischungen bei 295°. Bei der Abkühlungskurve des Gemisches mit 66,67 Molprozenten Bleibromid wurde nur ein scharf hervortretender Erstarrungspunkt beobachtet, der mit der Temperatur der eutektischen Kristallisation ziemlich genau zusammenfällt. Es liegt hier eine Verbindung von der Zusammensetzung $AgBr \cdot 2\,PbBr_2$ vor. Auf der Abkühlungskurve des Gemisches trat in der Nähe der Temperatur des ersten Eutektikums eine ganz schwache Unstetigkeit auf, die darauf hindeutet, daß das Gemisch wahrscheinlich noch einen geringen Überschuß der einen Komponente über das der Verbindung entsprechende Mischungsverhältnis enthielt. Bei der Kristallisation der reinen Salze war die Unterkühlung nur gering, dagegen traten bei der Kristallisation sämtlicher Gemische Unterkühlungen von 3—7° auf, bei der Verbindung betrug sie 2°.

Die Ergebnisse der Messungen finden sich in Tabelle 2 und Figur 2.

Tabelle 2.

| Gehalt an Bleibromid | | Beginn der Kristallisation | Erste eutektische Kristallisation | Zweite eutektische Kristallisation |
|---|---|---|---|---|
| Molprozente | Gewichtsprozente | | | |
| 0 | 0 | 422° | — | — |
| 10 | 17,84 | 395 | 274,8° | — |
| 20 | 32,82 | 366 | 275,5 | — |
| 30 | 45,58 | 330 | 275 | — |
| 40 | 56,58 | 296 | 276,3 | — |
| 50 | 66,15 | 280 | 275,4 | — |
| 60 | 74,57 | 290 | 275.2 | — |
| 66,67 | 79,63 | 295 | [275,2] | — |
| 70 | 82,02 | 300 | — | 295 |
| 80 | 88,66 | 317 | — | 295 |
| 90 | 94,62 | 344 | — | 295 |
| 100 | 100 | 373 | — | — |

### *Bleijodid-Silberjodid.*

Auf eine Anführung des Zustandsdiagramms des Systems Bleijodid-Silberjodid soll hier verzichtet werden, da mir die bei Aufnahme der Abkühlungskurven beobachteten Daten infolge der Kleinheit der dabei auftretenden Wärmeeffekte nicht ganz sicher erscheinen und noch der Nachprüfung bedürfen. Nach den bisherigen Beobachtungen bilden die beiden Salze miteinander eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen, der Erstarrungspunkt des niedrigst schmelzenden Gemisches, auf den es für die folgenden Untersuchungen allein ankommt, liegt keinesfalls niedriger als bei 340°.

---

Über das Leitvermögen der festen Bleihaloide hat zuerst Wiedemann[1]) eine eingehendere Untersuchung angestellt, er fand eine Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur und schloß aus dem Auftreten eines Polarisationsstromes auf die Elektrolytnatur dieser Salze. Später stellte Rosenthal[2]) außerdem fest, daß das Leitvermögen von Chlor-, Brom- und Jodblei mit der Zeit zunimmt. Quantitative Bedeutung kann jedoch diesen Untersuchungen so wenig wie denen von Ayrton[3]) und W. Hampe[4]) zugemessen werden. Graetz[5]) untersuchte die Leitfähigkeit der Bleihaloide in flüssigem und festem Zustande sowie unter dem Einfluß hoher Drucke. Der Umstand, daß er keine Diskontinuität am Schmelzpunkt beobachtete,[6]) deutet jedoch darauf hin, daß nicht genügend reine, bezw. teilweise zersetzte Produkte zur Untersuchung gelangten. In jedem Falle ist das Leitvermögen der festen Bleihaloide bei Temperaturen, wie sie hier in Frage kommen, nur sehr gering.

Eine chemische Einwirkung zwischen Silberanode und Bleisalzen erfolgt erst im geschmolzenen Zustande, während im

[1]) Pogg. Ann. **154**, 318 (1875).
[2]) Wied. Ann. **43**, 700 (1891).
[3]) Phil. Mag. [5], **6**, 132 (1878); Chem. News. **37**, 247.
[4]) Chemiker-Ztg. **1887**, 54; **1888**, 1.
[5]) Wied. Ann. **29**, 314 (1886).
[6]) Vgl. Tubandt u. F. Lorenz, Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 543 (1914); Benrath u. Wainoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 257 (1911).

festen, auch in der Nähe des Schmelzpunktes, keinerlei Angriff des Silbers beobachtet wird. Bei Temperaturen kurz über dem Schmelzpunkt ist dieser verschwindend gering, mit steigender Temperatur nimmt aber die Einwirkung der Schmelzen sehr schnell zu. So wurde bereits bei 580° beim Eintauchen eines Silberstabes in geschmolzenes Bleichlorid das Auftreten eines schwarzen Nebels von metallischem Blei und eine deutliche Gewichtsabnahme des Silberstabes festgestellt. Um die Silberanode vor dem Angriff durch die Schmelze zu sichern, darf letztere beim Einsetzen des Stabes nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt werden; es bildet sich dann, wie besondere Versuche zeigten, eine feste Salzkruste, die das Metall vor der Einwirkung der Schmelze schützt.

## Bleichlorid.

Bei den ersten Versuchen, die mit dem Bleichlorid ausgeführt wurden, diente als Elektrolysiergefäß ein Berliner Tiegel, als Kathode ein Kohlestab von 6 mm Durchmesser, als Anode ein Silberstab. Das Salz wurde bei möglichst niedriger Temperatur in den Tiegel eingeschmolzen, der Kohlestab, der bis auf etwa 5 mm in ein Glasrohr eingeschlossen war, bis auf den Boden des Tiegels, die Silberanode 0,5—1 cm tief in die Schmelze gesenkt, so daß der Elektrodenabstand ungefähr 1,5 cm betrug. Nachdem die Schmelze rasch erstarrt und abgekühlt war, wurde bei konstant gehaltener Temperatur von 300° ein Strom von 0,04 Amp. 75 Minuten lang hindurchgeschickt. Unter ständigen geringen Schwankungen nahm während des ganzen Versuchs der Widerstand allmählich ab. Nach dem Erkalten wurde die Salzmasse, die sich leicht von der Tiegelwand löste, in der Längsrichtung aufgespalten. Das abgeschiedene Blei fand sich darin nicht als zusammenhängende Masse in unmittelbarer Nähe der Kathode vor, sondern durchsetzte fast wie ein Metallnebel in äußerst feiner Verteilung einen großen Teil des Elektrolyten. Dieser „Metallnebel“ erwies sich bei der mikroskopischen Untersuchung als ein außerordentlich fein verzweigtes, dichtes Netzwerk dendritenartig angeordneter, winzig kleiner Bleikristalle. An manchen Stellen bildeten diese Kristalle Gruppen, zwischen

denen der Zusammenhang zu fehlen schien, an andern wieder erschienen sie vereinzelt in die Salzmasse eingestreut. Die Silberanode zeigte sich ziemlich regelmäßig angegriffen, beim Loslösen von dem Elektrolyten blieb an letzterem wie bei den Silbersalzen ein wenig fein verteiltes Silber als schwarzer Staub haften. Zur Entfernung des anhaftenden Blei- und Silberchlorids wurde der Silberstab mit siedendem Wasser und mit Ammoniak behandelt, dann im Wasserstoffstrom geglüht und gewogen. Seine Gewichtsabnahme betrug 0,1876 g, während im Coulometer 0,1852 g Silber abgeschieden worden waren. Beide Werte stimmen gut überein, die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse des festen Bleichlorids ist also für den Anodenvorgang bewiesen. Daß der Anodenverlust ein wenig zu hoch gefunden wurde, rührt her von der geringen Silbermenge, die sich in Staubform von der Anode loslöst und am Salz haften bleibt. Wie die im Licht eintretende Verfärbung des Elektrolyten deutlich erkennen ließ, befand sich das beim Stromdurchgange gebildete Silberchlorid in der Hauptsache in unmittelbarer Nähe der Anode, zum Teil war es aber auch strahlenförmig in das Bleichlorid hineingewachsen.

Bei Anwendung höherer Stromstärken wird in sehr kurzer Zeit eine metallische Verbindung zwischen den Elektroden hergestellt. Als bei einem Versuche die anfängliche Stromstärke von 0,02 Amp. nach 15 Minuten durch Anlegen einer höheren Spannung auf das Zehnfache erhöht wurde, erfolgte dies fast momentan. Man darf zur Erklärung für diese Erscheinung wohl annehmen, daß die von den stärkeren Strömen erzeugte Stromwärme eine Schmelzung des an der Anode entstehenden Bleichlorid-Silberchlorid-Gemisches herbeiführt. Die Schmelze dringt dann in die Risse der festen Salzmasse ein, der Strom nimmt seinen Weg nur noch durch diese gut leitenden Kanäle und bewirkt so ein rasches Hindurchwachsen von Metallfäden zur Anode. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß bei den Elektrolysen, die bei einer Temperatur oberhalb des eutektischen Punktes der Bleichlorid-Silberchlorid-Gemische ausgeführt wurden, sehr viel schneller eine Metallbrücke zwischen den Elektroden aufgebaut war als bei den bei niedrigeren Temperaturen angestellten. So entstand bei einem bei 342° ausgeführten Ver-

suche schon metallischer Kurzschluß, als sich nur 0,1541 g Silber anodisch gelöst hatten, während es bei 296° gelang, 0,5946 g zu lösen, ohne daß diese Störung eintrat. Daß die Salzmasse in der Nähe der Anode tatsächlich geschmolzen war, ging schon daraus hervor, daß sich letztere sehr leicht herausheben ließ, während sie bei niedrigerer Temperatur vollkommen fest saß. Obgleich bei 342° das Blei geschmolzen ist, wird es nicht, wie man erwarten könnte, zusammenhängend abgeschieden, sondern es durchsetzt den festen Elektrolyten in ganz ähnlicher Weise wie das feste Blei, indem es darin feine, zur Anode hinwachsende Fäden bildet. Die Kanäle, in denen die Bleiabscheidung fortschreitet, sind auch in rißfreien Stücken zu finden; sie folgt also nicht nur etwa bereits im Elektrolyten vorhandenen Rissen.

Um größere, zur quantitativen Bestimmung geeignetere Mengen von Blei ohne Gefahr vor der Bildung einer metallischen Verbindung zwischen den Elektroden abscheiden zu können, mußte der Elektrodenabstand vergrößert werden. Deshalb wurde bei den weiteren Versuchen das Bleichlorid in ein schwer schmelzbares Glasrohr von 1,5 cm Weite eingeschmolzen; als Kathode wurde ein in ein Glasrohr eingeschmolzener, nur ein wenig aus diesem hervorragender Platindraht bis auf den Boden eingesenkt; die Anode tauchte nur einige Millimeter tief in den Elektrolyten hinein. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde zunächst nur so weit erhitzt, daß der Silberstab aus dem noch ungeschmolzenen Salze herausgehoben werden konnte. Das abgeschiedene Blei wurde dann in der Weise aus der Schmelze zu gewinnen versucht, daß die Masse bis kurz über den Schmelzpunkt des Salzes erhitzt und langsam wieder abgekühlt wurde. Nach dem Erkalten wurde das Glasrohr zertrümmert und der Bleiregulus von dem anhaftenden Salze befreit, getrocknet und gewogen. Geringe Spuren von Blei blieben am Platin haften, um ihr Gewicht ist das des Regulus zu vergrößern. R. Lorenz und A. Helfenstein[1]) stellten bei ihren Untersuchungen über die Elektrolyse geschmolzener Salze fest, daß bleinebelhaltige Schmelzen auch nach dem Erstarren kleine Mengen von

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **23**, 263 (1900).

Blei zurückhalten, so daß hierauf ein Verlust an kathodisch ausgeschiedenem Blei zurückzuführen sein könnte. Deshalb wurde das zu den in der folgenden Zusammenstellung angeführten Versuchen 3—7 verwandte Bleichlorid zuvor durch Zusammenschmelzen mit Blei mit diesem gesättigt. Es zeigte sich in Übereinstimmung mit den Angaben der obengenannten Autoren, daß die in der festen Salzmasse zurückbleibende Bleimenge, falls das Salz sehr langsam erstarrte, nur sehr gering war, so daß also auch bei Unterlassung der voraufgehenden Sättigung aus diesem Anlaß keine größeren Fehler in der Bleiausbeute zu befürchten sind. Dagegen können Bleiverluste viel eher durch Verdampfung und durch Oxydation durch den Luftsauerstoff eintreten; es ist daher erforderlich, das Salz zur Bleiabscheidung nur wenig über seinen Schmelzpunkt zu erhitzen. Ein in dieser Weise zur Nachprüfung eines möglichen Bleiverlustes angestellter Versuch ergab, daß ein Bleiregulus während einer halben Stunde in einem Glase von 1,5 cm Durchmesser unter einer 6 cm hohen Salzschicht nicht mehr als 0,0008 g an seinem Gewicht verlor.

Bei den in den Glasrohren ausgeführten Elektrolysen läßt sich die eigenartige Bleiabscheidung noch besser verfolgen als bei den Tiegelversuchen. Das Blei wächst nicht nur in der Richtung zur Anode hin, sondern es breitet sich auch seitlich bis zu den Glaswandungen aus, selbst wenn als Kathode nur eine Platinspitze verwandt wird. Der Elektrolyt erschien oft bis zu einer Höhe von 1,5 bis 2 cm vollkommen schwarz gefärbt; nur einzelne, von der Hauptmasse durch Risse getrennte Stücke blieben bleifrei, da die Dendriten gezwungen waren, ihren Weg um diese herum zu nehmen. Diese weite Ausbreitung ermöglichte es, verhältnismäßig große Bleimengen abzuscheiden, ohne daß die Dendriten die Anode erreichten.

Bei der Verwendung von Zylindern aus gepreßtem Pulver ist das strahlenförmige Hineinwachsen des Silberchlorids in das Bleichlorid besonders gut zu beobachten. Der Zylinder erfährt infolge der Silberchloridbildung eine Gestaltsveränderung, er erscheint an der Anodenseite konisch erweitert. Die Art der Metallabscheidung ist dieselbe wie bei den erstarrten Schmelzen.

Die Ergebnisse einiger Elektrolysen des festen Bleichlorids sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

| Temperatur | Stromstärke in Amp. | Im Coulometer abgeschiedene Silbermenge | Gewichtsverlust der Silberanode | Abgeschiedene Bleimenge | Stromausbeute an aufgelöst. Silber | Stromausbeute an abgeschied. Blei |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 300° | 0,007—0,01 | 0,2304 g | 0,2311 g | — | 100,3 % | — |
| 233 | 0,001—0,0025 | 0,1462 | 0,1464 | — | 100,1 | — |
| 284 | 0,005—0,01 | 0,2325 | 0,2348 | 0,1808 g | 101,0 | 81,0 % |
| 290 | 0,01 | 0,2225 | 0,2212 | 0,1634 | 99,4 | 73,4 |
| 290 | 0,01 | — | 0,1850 | 0,1378 | — | 77,6 |
| 294 | 0,01—0,028 | 0,7944 | — | 0,4585 | — | 60,1 |
| 290 | 0,01 | 0,2296 | 0,2299 | 0,1543 | 100,1 | 70,0 |
| 290 | 0,025 | 0,5160 | — | 0,3016 | — | 60,9 |
| 205 | 0,001—0,004 | 0,1487 | 0,1488 | — | 100,0 | — |
| 240 | 0,002—0,01 | 0,1106 | 0,1100 | — | 99,5 | — |

Die Versuche 1—8 sind mit erstarrten Schmelzen, 9 und 10 mit gepreßtem Pulver ausgeführt worden, bei Versuch 10 war der Bleichloridzylinder an der Kathodenseite mit einem Silberchlorid- und einem Silberjodidzylinder kombiniert. Der Chlorsilberzylinder war eingeschoben worden, um die Bildung von leicht zersetzlichem Bleijodid zu verhindern.

Sowohl bei den Elektrolysen der geschmolzenen als auch der gepreßten Substanz wurden anodisch gute Stromausbeuten erzielt, dagegen blieben die Stromausbeuten an Blei weit hinter

dem theoretischen Werte zurück. Im günstigsten Falle wurden 81 % der zu erwartenden Bleimenge erhalten. Diese mangelhaften Ausbeuten an Blei werden, wie besondere Versuche ergaben, dadurch verursacht, daß das Blei bei höheren Temperaturen mit dem anodisch gebildeten Silbersalz in Reaktion tritt. Wird ein Stückchen Blei in nur wenig über den Schmelzpunkt erhitztes Silberchlorid gebracht, so beobachtet man, wie das geschmolzene Metall sofort mit diesem unter Ausscheidung von Silber reagiert, das sich nach dem Erkalten in der Schmelze in Form kleiner, zusammengeballter Kristalle als unschmelzbare Masse vorfindet, während das entstandene Bleichlorid sich mit dem Silberchlorid vermischt. Es wird noch zu prüfen sein, ob sich bei völliger Abtrennung des Silberhaloids von dem Elektrolyten quantitative Werte für die Bleiabscheidung ermitteln lassen werden.

## Bleibromid.

Das feste Bleibromid zeigt bei der Elektrolyse im wesentlichen dasselbe Verhalten wie das Bleichlorid, auch hier tritt wieder die metallnebelartige Abscheidung des Bleis auf, allerdings mit dem Unterschied, daß sich das Metall nicht so weit ausbreitet wie beim Chlorid, so daß es hier sehr viel eher die Anode erreicht. So war bei 5 cm Elektrodenabstand das Blei schon bis auf 1 cm an die Anode herangewachsen, als erst die geringe Menge von 0,12 g Silber aufgelöst war, was einer Bleimenge von 0,11 g entspricht. Bei einem andern Versuche, wo der Abstand der Elektroden 2,5 cm betrug, trat bereits metallischer Kurzschluß ein, nachdem erst 0,034 g Blei abgeschieden sein konnten. Trotz dieser Schwierigkeiten ließ sich aber auch bei der Elektrolyse des Bleibromids das Faradaysche Gesetz bestätigen, wie die folgenden Versuchsdaten zeigen:

| Temperatur | Stromstärke Amp. | Im Coulometer abgeschiedene Silbermenge | Gewichtsverlust der Silberanode | Stromausbeute an aufgelöstem Silber |
|---|---|---|---|---|
| 243° | 0,01 | 0,1242 g | 0,1245 g | 100,2 % |
| 243° | 0,01 | 0,1182 g | 0,1179 g | 99,8 % |

Das Silberbromid, durch seine gelbe Farbe deutlich neben dem Bleibromid kenntlich, fand sich fast ausschließlich in der Nähe der Anode vor, ein tieferes Hineinwachsen in den Elektro-

lyten war nicht zu bemerken. Arbeitet man hingegen bei Temperaturen oberhalb der eutektischen Punkte der Bleibromid-Silberbromid-Gemische, so tritt Verflüssigung ein, wie sich bei einem bei 300° und einem Elektrodenabstand von 2,6 cm ausgeführten Versuche besonders gut erkennen ließ. In der Zylindermitte zog sich hier ein immer dünner werdender gelber Faden, der Silberbromid enthielt, von der Anode zur Kathode hin.

## Bleijodid.

War schon die Elektrolyse des festen Bleibromids schwierig, so erschien die des Bleijodids zunächst kaum durchführbar. Bei diesem ist die Neigung des Bleis, in Dendriten auf dem kürzesten Wege durch den festen Elektrolyten zu wachsen, noch weit ausgeprägter als bei jenem, so daß selbst bei Anwendung ganz geringer Stromstärken schon wenige Minuten nach Stromschluß eine metallische Verbindung zwischen den Elektroden hergestellt ist. Die außerordentlich schnelle Widerstandsabnahme läßt dies ohne weiteres erkennen. So stieg in einem bei 270° und einem Elektrodenabstande von 2 cm durchgeführten Versuche die Stromstärke in 20 Minuten von 0,0003 auf 0,004 Amp., während zugleich die angelegte Spannung von 220 Volt auf 1,8 Volt erniedrigt wurde. Der Anodenverlust betrug in diesem Falle 0,0015 g, im Coulometer waren 0,0053 g zur Abscheidung gelangt. Durch einen aus Pulver gepreßten Bleijodidzylinder von 0,5 cm Länge konnte anfangs bei 120 Volt Spannung nur ein Strom von weniger als 0,1 Milliamp. geschickt werden, nach 15 Minuten ging bei 8,1 Volt Spannung schon ein Milliamp. hindurch. Bei Aufrechterhaltung einer Stromstärke von 1,5 Milliamp. sank die Spannung dann nur noch wenig und blieb schließlich konstant. Nach zwanzigstündigem Stromdurchgange hatte die Anode nur 0,0006 g an Gewicht verloren, während im Coulometer 0,1248 g Silber reduziert worden waren. Diese Beobachtungen beweisen, daß beim Bleijodid die Dendritenbildung sehr bald metallischen Kurzschluß herbeiführt. Nur dadurch, daß man durch die schon bei den Silbersalzen bewährte Methode der Kombination mit regulärem Silberjodid das Hindurchwachsen der Metallfäden hindert,

wird es möglich, bei der Elektrolyse des Bleijodids das Faradaysche Gesetz auf seine Gültigkeit zu prüfen.

Der Widerstand des Bleijodids unterhalb 340°, dem Schmelzpunkt des niedrigst schmelzenden Bleijodid-Silberjodid-Gemisches, ist so groß, daß zur Hervorbringung eines meßbaren Stromes sehr hohe Spannungen angelegt werden müssen, und daß schon bei Stromstärken von einigen Milliamp. durch die erzeugte Stromwärme infolge lokaler Überhitzung Schmelzung verursacht wird. Die Verflüssigung geht von der Kontaktfläche der beiden Zylinder aus und schreitet in deren Innern oder an der Zylinderoberfläche fort; der Strom fließt dann nur noch durch die schmelzflüssigen Kanäle. Die Überwachung der anzuwendenden hohen Spannungen erfordert ganz besondere Aufmerksamkeit, in jedem Falle erscheint es hierbei ratsam, das Milliamperemeter durch Einschalten eines ausreichend hohen Vorschaltwiderstandes vor ganz plötzlich einsetzenden starken Strömen zu schützen. Zu dem folgenden bei 225°, also 115° unter dem Schmelzpunkt des niedrigst schmelzenden Bleijodid-Silberjodid-Gemisches durchgeführten Versuche wurde ein nur 3 mm langer Bleijodidzylinder mit einem Jodsilberzylinder von 1 cm Höhe kombiniert.

| Temperatur | Im Coulometer abgeschiedene Silbermenge | Gewichtsverlust der Silberanode | An der Kathode abgeschiedene Silbermenge: gewogen | titriert |
|---|---|---|---|---|
| 225° | 0,1401 g | 0,1406 g | 0,1399 g | 0,1402 g |

| Stromausbeute an anodisch aufgelöstem Silber |
|---|
| 100,35 % |

Bei diesem Versuche betrug die anfänglich angelegte Spannung 226 Volt; der außerordentlich hohe Widerstand nahm ganz allmählich ab, so daß in den ersten fünf Stunden ein langsamer Anstieg des Stromes von 0,1 bis 2,4 Milliamp. erfolgte, während gleichzeitig die Spannung auf 53 Volt erniedrigt wurde; im weiteren Verlaufe der Elektrolyse flossen bei Festhaltung dieser Spannung dauernd mit nur geringen Schwankungen 3 bis 4 Milliamp. durch die Kombination hindurch. Die Silberanode war nach dem Stromdurchgange ganz gleichmäßig angegriffen. Von den geringen Mengen anhaftenden Blei- und Silberjodids

wurde sie durch Kochen mit Ammoniumchloridlösung und nachfolgender Behandlung mit Natriumthiosulfat befreit. Davon, daß keinerlei Störungen während der Elektrolyse stattgefunden hatten, zeugte die kathodisch ausgeschiedene Silbermenge, deren Gewicht mit der im Coulometer abgeschiedenen gut übereinstimmte. Auch der Gewichtsverlust der Silberanode entsprach genau dem Stromäquivalent, so daß mit diesem Versuche der reine Elektrolytcharakter des Bleijodids sichergestellt ist.

Während beim Chlor- und Bromblei die gebildeten Silbersalze sich in der Nähe der Anode vorfanden und strahlenförmig mehr oder weniger in die Bleisalze hineingewachsen waren, wurde bei der Elektrolyse des Jodbleis weder das eine noch das andere beobachtet. Die Gestalt des Jodidzylinders war im Gegensatz zum Chloridzylinder unverändert erhalten, der Jodbleizylinder hatte auch seine Lage zur Silberanode nicht geändert, sondern stand noch unmittelbar in Berührung mit dieser. Es hat also scheinbar nichts anderes stattgefunden als ein ungehinderter Transport von Silber durch das Bleijodid hindurch. Diese interessante Erscheinung ist dadurch zu erklären, daß Bleijodid und Silberjodid eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bilden können. Daß bei der Elektrolyse Mischkristalle entstanden sind, ist an der helleren Färbung des Bleijodidzylinders nach beendetem Versuche zu erkennen. In diesen Mischkristallen scheint nur das Silberion nach der Kathode zu wandern; denn man kann beliebige Mengen von Silber durch einen Bleijodidzylinder hindurchschicken, ohne daß er seine Gestalt und Lage zur Silberanode verändert. Es liegen hier anscheinend ganz ähnliche Verhältnisse vor, wie sie von Warburg und Tegetmeier[1]) bei der Elektrolyse des Glases und des Quarzes beobachtet wurden. Danach liegt die Vermutung nahe, daß die Wanderung nur einer Ionenart eine vielleicht weiter verbreitete Eigenschaft fester Lösungen, seien es amorphe Lösungen, seien es Mischkristalle, sein könnte. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß hierin eine Eigentümlichkeit des festen Zustandes überhaupt zu erblicken ist; denn auch bei reinen Stoffen wie Jod- und Schwefelsilber[2])

---

[1]) a. a. O.

[2]) s. S. 15 und 31.

wandert nur das Silberion, und auch für Metalloxyde[1]) sind Andeutungen vorhanden, daß ausschließlich die Sauerstoffionen beim Stromdurchgang bewegt werden.

---

## Metallcharakter des elektrischen Leitvermögens des Kupferjodürs.

Es mögen hier auch einige noch nicht abgeschlossene Beobachtungen über die Elektrizitätsleitung des Kupferjodürs mitgeteilt werden. Das Kupferjodür besitzt schon bei Zimmertemperatur ein sehr hohes Leitvermögen. Nach den Untersuchungen Bädekers[2]) ist dieses auf die Anwesenheit von freiem Jod zurückzuführen, das dem an sich schlecht leitenden Salz ein hohes metallisches Leitvermögen erteilt. Für den metallischen Charakter dieses durch Jod erzeugten und vom Joddampfdruck abhängigen Leitvermögens sprechen seine außerordentliche Größe, der negative Temperaturkoeffizient, das Fehlen deutlicher Polarisationserscheinungen, die Beobachtung, daß es unmöglich ist, durch Kombination von Kupferjodürschichten verschiedenen Jodgehalts mit Platinelektroden ein stromlieferndes Element herzustellen und endlich das Auftreten des Halleffektes. Durch die Arbeiten von G. Rudert[3]) und K. Steinberg[4]) findet diese Annahme eine weitere Bestätigung. Rudert konnte weder elektrolytische Zersetzung noch Polarisation beobachten, auch trat keine Änderung des Kontaktpotentials auf, wenn der eine Teil des Kupferjodürpräparates und die dazu gehörige Elektrode belichtet wurden, während der andere Teil mit Elektrode sich im Dunkeln befand. Steinberg beschäftigte sich eingehend mit dem Halleffekt. Nach den bei den vorliegenden Untersuchungen gemachten Erfahrungen schien mir die Möglichkeit gegeben, die Frage nach dem Charakter des Leitvermögens

[1]) E. Bose, Ann. d. Phys. [IV], **9**, 164 (1902).
[2]) Ann. d. Phys. [IV], **22**, 756 (1907); **29**, 566 (1909).
[3]) Ann. d. Phys. [IV], **31**, 559 (1910); Inaug.-Dissertation, Jena 1909.
[4]) Ann. d. Phys. [IV], **35**, 1009 (1911); Inaug.-Dissertation, Jena 1911.

beim Kupferjodür in ähnlicher Weise wie bei den Silber- und Bleisalzen zu klarer Entscheidung zu bringen.

Zu den in der beschriebenen Weise angeordneten Versuchen dienten Zylinder aus gepreßtem Kupferjodür, einem Merckschen Präparate, das vor seiner Verwendung vorsichtig im Vakuum getrocknet worden war. Bei einem bei Zimmertemperatur mit Kupferjodür allein ausgeführten Versuche zeigte sich die Silberanode nach dem Stromdurchgang, bei dem eine Widerstandsänderung nicht bemerkbar wurde, nicht im geringsten angegriffen. Um eine Vortäuschung von metallischem Leitvermögen durch Metallfadenbildung auszuschließen, wurde das Kupferjodür nun wieder an der Kathodenseite mit Silberjodid kombiniert und bei 150° in Stickstoffatmosphäre ein Strom von ungefähr 0,1 Amp. hindurchgeleitet. Anwendung wesentlich höherer Temperatur verbietet sich wegen der an der Berührungsfläche beider Salzzylinder eintretenden Schmelzung. Es war sehr bald eine beträchtliche Widerstandszunahme zu beobachten, die, wie sich zeigte, von der Abscheidung von freiem Jod an der Kontaktfläche beider Salzzylinder herrührt. Die Anode wies nur einen leichten Angriff außerhalb der Berührungsfläche mit dem Zylinder auf, der auf rein chemische Reaktion des an der entgegengesetzten Seite des Kupferjodürzylinders aus dem Silberjodid abgeschiedenen und von dort fortsublimierenden freien Jods mit dem Silber zurückzuführen ist. Danach leitet also das Kupferjodür metallisch. Das wurde weiter durch Versuche geprüft, bei denen sich der Kupferjodürzylinder an der Kathodenseite des Jodsilbers befand. Es ergaben sich hierbei 96,3, bezw. 96,8 % der nach dem Faradayschen Gesetze zu erwartenden, am Kupferjodür abgeschiedenen Menge von Silber, das durch Behandeln mit Ammoniak von dem anhaftenden Kupferjodür befreit und titrimetrisch bestimmt wurde. Um zu zeigen, daß die geringe Abweichung vom theoretischen Werte nicht auf Metallfadenbildung im Kupferjodür zurückzuführen ist, wäre das metallische Leitvermögen der Verbindung noch in der Weise zu prüfen, daß das Kupferjodür zwischen zwei Silberjodidzylindern angeordnet würde; auf der einen Seite des Kupferjodürzylinders müßte dann Jod, auf der andern Silber abgeschieden werden.

## Zusammenfassung.

Es wurde der Charakter des Leitvermögens einiger fester kristallisierter Schwermetallverbindungen durch Prüfung der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes untersucht.

Das rein elektrolytische Leitvermögen des regulären Jodsilbers konnte sowohl für den Anodenvorgang, Lösung einer Feinsilberanode, als auch für den Kathodenvorgang sichergestellt werden. Die Form der Silberabscheidung aus dem regulären Jodsilber erwies sich von größter praktischer Bedeutung für die Untersuchung anderer Schwermetallverbindungen, in denen sich das Metall nicht wie bei ersterem in kompakter Form, sondern in äußerst feinen Dendriten abscheidet, die infolge raschen Durchwachsens bis zur Anode den Verlauf der Elektrolyse stören. Durch Kombination dieser Salze mit regulärem Silberjodid an der Kathodenseite wird der metallische Kurzschluß verhindert und die störungsfreie anodische „Auflösung" des Anodenmetalls in den betreffenden Substanzen ermöglicht. In dieser Weise gelang es, das Faradaysche Gesetz bei der Elektrolyse des hexagonalen Jodsilbers, des Chlor- und Bromsilbers, des Silbernitrats und Silbersulfids zu bestätigen und damit den sicheren Nachweis ihrer reinen Elektrolytnatur zu erbringen.

In einem Gemisch von Schwefelsilber und Silber wirken die eingelagerten Silberkristalle bei geringem Metallgehalt ausschließlich als Zwischenelektroden. Der Charakter des Leitvermögens des Schwefelsilbers wird durch die Gegenwart von freiem Silber nicht verändert.

Festes Bleichlorid, Bleibromid und Bleijodid leiten rein elektrolytisch; das Faradaysche Gesetz ist dabei streng erfüllt.

Das Kupferjodür ist ein metallischer Leiter.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden in der Physikalisch-Chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Halle ausgeführt. Für die mir dabei erwiesene gütige Unterstützung bin ich Herrn Professor Dr. Tubandt zu großem Danke verpflichtet.

## Lebenslauf.

Am 2. März 1889 wurde ich, Sophie Eggert, zu Deesdorf (Kreis Oschersleben) geboren. Ich besuchte in Halle die städtische Mittelschule, die Höhere Mädchenschule und das Lehrerinnenseminar der Franckeschen Stiftungen, das ich Ostern 1908 mit dem Zeugnis der Lehrbefähigung für mittlere und höhere Mädchenschulen verließ. Nach zweiundeinhalbjähriger Lehrtätigkeit bereitete ich mich in der Unterrichtsanstalt von Dr. Krause in Halle auf die Reifeprüfung vor, die ich Ostern 1912 am Realgymnasium in Langensalza bestand. Seit dieser Zeit studiere ich an der Universität Halle Chemie, Physik und Mathematik. Im August 1917 legte ich die chemische Verbandsprüfung ab.

Ich nahm an den Vorlesungen und Übungen folgender Herren teil: Boeke, Dorn, v. Drigalsky, Fries, Frischeisen-Köhler, Gutzmer, Krueger, Martiny, Menzer, Schmidt, Schulze, Stammler, Tubandt, Vorländer, Waetzoldt, Wangerin, Wigand, Wolff, Ziehen.

Alle meine hochverehrten Lehrer mögen meines Dankes versichert sein.